



**You have downloaded a document from
RE-BUS
repository of the University of Silesia in Katowice**

Title: Synteza i właściwości szkieł ołowiowo-fosforanowych domieszkowanych jonami lantanowców

Author: Marta Sołtys

Citation style: Sołtys Marta. (2016). Synteza i właściwości szkieł ołowiowo-fosforanowych domieszkowanych jonami lantanowców. Praca doktorska. Katowice: Uniwersytet Śląski

© Korzystanie z tego materiału jest możliwe zgodnie z właściwymi przepisami o dozwolonym użytku lub o innych wyjątkach przewidzianych w przepisach prawa, a korzystanie w szerszym zakresie wymaga uzyskania zgody uprawnionego.



UNIwersYTET ŚLĄSKI
W KATOWICACH



Biblioteka
Uniwersytetu Śląskiego



Ministerstwo Nauki
i Szkolnictwa Wyższego

Uniwersytet Śląski
Wydział Matematyki, Fizyki i Chemii
Instytut Chemii

ROZPRAWA DOKTORSKA

Synteza i właściwości szkieł ołowiowo-fosforanowych domieszkowanych jonami lantanowców

Marta Sołtys

Promotor: dr hab. inż. prof. UŚ Joanna Pisarska

Katowice 2016



KAPITAŁ LUDZKI
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI

UNIA EUROPEJSKA
EUROPEJSKI
FUNDUSZ SPOŁECZNY



**Autorka rozprawy doktorskiej
otrzymała stypendium w ramach projektu
„DoktoRIS – Program stypendialny na rzecz innowacyjnego Śląska”
współfinansowanego przez Unię Europejską
w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego**

"Radość i miłość są skrzydłami wielkich przedsięwzięć"

/Johann Wolfgang Goethe/

Składam serdeczne podziękowania
Pani dr hab. inż. prof. UŚ Joannie Pisarskiej
za pomoc naukową oraz okazaną życzliwość
podczas pracy nad moją rozprawą doktorską

Dziękuję

Pani dr Lidii Żur

*za poświęcony czas, ważne wskazówki
oraz okazaną życzliwość, wsparcie i motywację do pracy*

Dziękuję również

Pani mgr Joannie Janek

Pani mgr Natalii Pawlik

Pani mgr Martynie Kowal

*za miłą atmosferę sprzyjającą pracy badawczej
oraz ogromne wsparcie, wyrozumiałość i serdeczność*

Dziękuję

Rodzinie i Przyjaciółom

za wiarę i wsparcie w dążeniu do celu

Spis treści

1. Wprowadzenie	8
2. Przegląd literatury	9
2.1. Charakterystyka szkieł fosforanowych	9
2.1.1. Właściwości fizykochemiczne szkieł fosforanowych	9
2.1.2. Właściwości spektroskopowe szkieł fosforanowych	22
2.2. Charakterystyka szkieł ołowiowo-fosforanowych	39
2.2.1. Właściwości fizykochemiczne szkieł na bazie $\text{PbO-P}_2\text{O}_5$	39
2.2.2. Właściwości spektroskopowe szkieł na bazie $\text{PbO-P}_2\text{O}_5$	47
3. Cel i zakres pracy	53
4. Część eksperymentalna	54
4.1. Synteza szkieł ołowiowo-fosforanowych	54
4.2. Metody badawcze	59
5. Analiza wyników badań własnych i ich dyskusja	60
5.1. Wybrane właściwości fizykochemiczne szkieł ołowiowo-fosforanowych	60
5.1.1. Charakterystyka lokalnej struktury szkieł ołowiowo-fosforanowych	60
5.1.2. Właściwości termiczne szkieł ołowiowo-fosforanowych	73
5.2. Właściwości spektroskopowe szkieł ołowiowo-fosforanowych	77
5.2.1. Spektroskopia jonów Ln^{3+} w szklach na bazie $\text{PbO-P}_2\text{O}_5$	77
5.2.2. Wpływ zmiany składu matrycy fosforanowej na właściwości spektroskopowe szkieł na bazie $\text{PbO-P}_2\text{O}_5$	89
5.2.3. Wpływ modyfikatorów tlenkowych M_2O_3 oraz fluorkowych MF_2 na właściwości spektroskopowe szkieł na bazie $\text{PbO-P}_2\text{O}_5$	93
5.2.4. Wpływ stężenia aktywatora na właściwości spektroskopowe szkieł w zakresie widzialnym i bliskiej podczerwieni	101
6. Podsumowanie i wnioski	106
7. Literatura	109

8. Załączniki	122
8.1. Wykaz publikacji w czasopismach z listy filadelfijskiej wchodzących w skład rozprawy doktorskiej.....	122
8.2. Rozdział książki oraz inne publikacje wchodzące w skład rozprawy doktorskiej	122
8.3. Wykaz rozdziałów książek i pozostałych publikacji zamieszczonych w czasopismach z listy filadelfijskiej.....	123
8.4. Wykaz prezentacji na konferencjach naukowych	124

1. Wprowadzenie

Szkła fosforanowe znajdują się od wielu lat w kręgu zainteresowań badawczych dotyczących materiałów do zastosowań optycznych. Ze względu na ich unikalne właściwości fizykochemiczne jak i spektroskopowe wykorzystywane są do produkcji laserów, włókien optycznych, wzmacniaczy optycznych oraz czujników. Największą zaletą układów szklistych na bazie tlenku fosforu(V) jest możliwość ich domieszkowania wyższym stężeniem jonów lantanowców, przy czym struktura układu pozostaje nadal amorficzna w przeciwieństwie do innych znanych układów szklistych. Ponadto szkła fosforanowe charakteryzują się interesującymi właściwościami fizykochemicznymi, między innymi wysoką przepuszczalnością oraz niskim współczynnikiem załamania światła. Podstawową wadą układów fosforanowych jest higroskopijność P_2O_5 , która znacząco może wpływać na ich właściwości optyczne. Szkła fosforanowe domieszkowane jonami lantanowców mogą być z powodzeniem stosowane w szeroko rozumianej optoelektronice. Układy aktywowane jonami Er^{3+} , Pr^{3+} , Yb^{3+} , Nd^{3+} i Tm^{3+} emitujące promieniowanie w zakresie bliskiej podczerwieni znajdują zastosowanie w tzw. oknach telekomunikacyjnych. Natomiast szkła zawierające takie jony jak Eu^{3+} , Dy^{3+} , Tb^{3+} i Sm^{3+} znane są jako materiały emitujące światło w zakresie widzialnym.

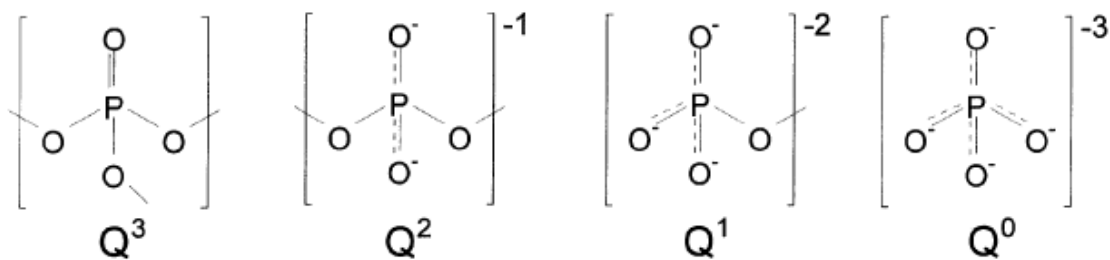
Istotnym aspektem poznawczym jest określenie korzystnych właściwości fizykochemicznych jak i optycznych decydujących o możliwościach zastosowania szkieł ołowiowo-fosforanowych pojedynczo domieszkowanych wybranymi jonami lantanowców jako emiterów światła widzialnego oraz wzmacniaczy optycznych działających w zakresie bliskiej podczerwieni. Ponadto niemniej interesujące jest zbadanie wpływu składu matrycy szklistej, w tym obecności tlenkowych i fluorkowych modyfikatorów, na lokalną strukturę i luminescencję zarówno w zakresie widzialnym jak i bliskiej podczerwieni trójwartościowych jonów lantanowców w szklach ołowiowo-fosforanowych. Zagadnieniom tym poświęcona jest niniejsza rozprawa doktorska.

2. Przegląd literatury

2.1. Charakterystyka szkieł fosforanowych

2.1.1. Właściwości fizykochemiczne szkieł fosforanowych

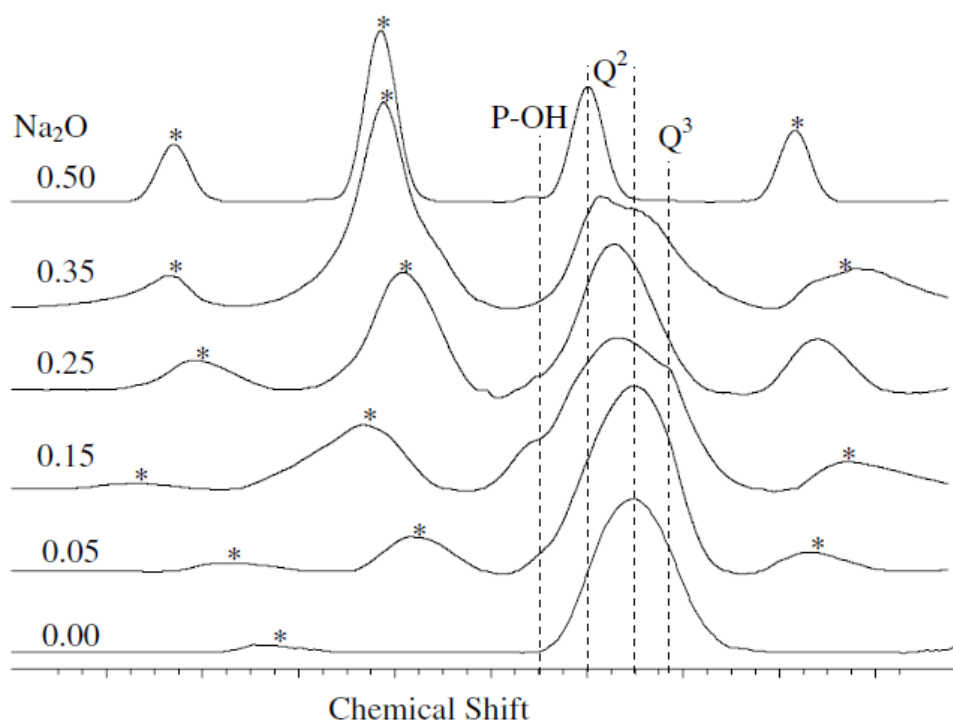
Podstawową jednostką budującą sieć amorficznych układów fosforanowych są tetraedryczne ugrupowania powstające poprzez tworzenie się zhybrydyzowanych orbitali sp^3 z walencyjnych elektronów ($3s^2 3p^3$) fosforu. W wyniku wzbudzenia atomów fosforu jeden elektron przechodzi na orbital 3d, dzięki czemu powstający orbital π -wiązący łączy się z elektronami 2p tlenu [1, 2]. Tetraedryczne ugrupowania połączone narożami, poprzez kowalencyjne wiązania z mostkującymi tlenami, tworzą aniony fosforanowe. Wielościany koordynacyjne PO_4 klasyfikuje się jako Q^n (gdzie $n = 0, 1, 2, 3$) w zależności od liczby mostkujących atomów tlenu w czworościanie PO_4 (Rys.1) [3].



Rys. 1. Jednostki strukturalne Q^n budujące sieć szkieł fosforanowych [3].

W literaturze tetraedryczne ugrupowanie Q^0 określane jest jako ortofosforan, Q^1 to pirofosforan, Q^2 - metafosforan, natomiast wielościan Q^3 z trzema mostkującymi wiązaniami O-P-O klasyfikowany jest jako ultrafosforan [3]. Jak wiadomo lokalna struktura szkieł fosforanowych zależy od rodzaju tetraedrycznych ugrupowań Q^n . Dodatkowo badania przy użyciu rezonansu magnetycznego ^{31}P NMR pozwalają określić z jakich jednostek Q^n zbudowana jest sieć szkła fosforanowego [4-7]. Spektroskopia FT-IR oraz Ramana dostarcza ponadto informacji dotyczących zarówno drgań jak i rotacji wiązań kowalencyjnych obecnych w matrycy fosforanowej. Analiza widm pozwala określić zmiany, jakie następują w lokalnej strukturze ze względu na różnorodność układów [8-10].

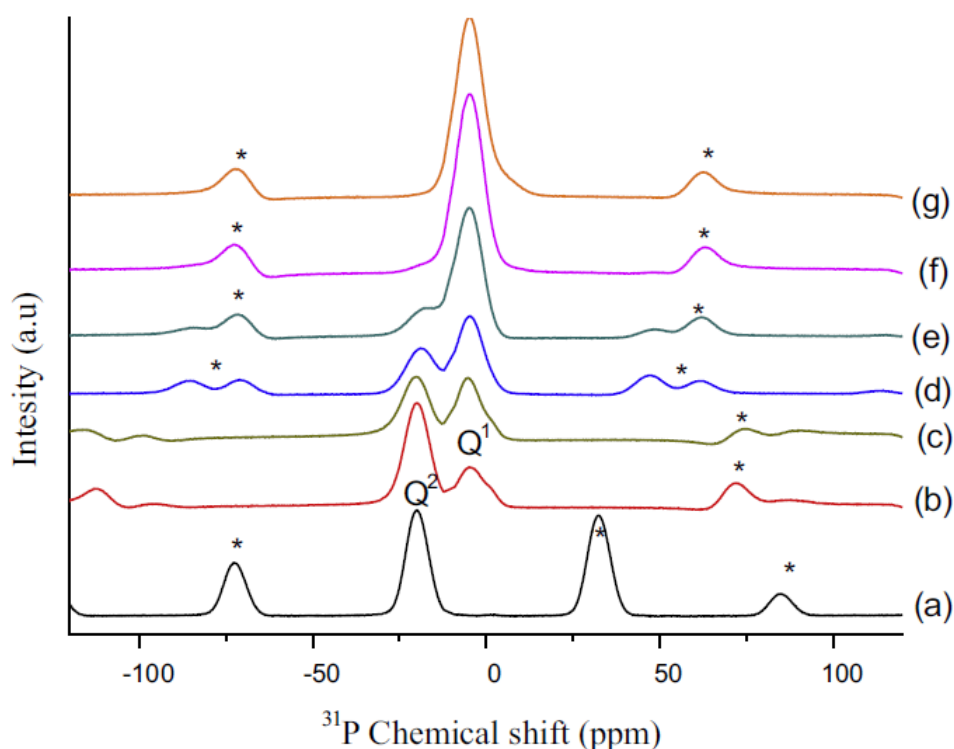
M.R. Sahar i współpracownicy [11] badali strukturę szkieł fosforanowych przy pomocy jądrowego rezonansu magnetycznego ^{31}P NMR. Dla układów na bazie $\text{P}_2\text{O}_5\text{-GeO}_2$ z niewielką zawartością tlenku sodu zarejestrowane widma ^{31}P NMR mają zbliżony charakter, natomiast zwiększenie ilości modyfikatora w składzie szkła powoduje zmianę w profilu widm (Rys. 2).



Rys.2. Widma ^{31}P NMR dla szkieł na bazie $\text{P}_2\text{O}_5\text{-GeO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ [11].

Na widmach zaobserwowano pasmo położone pomiędzy -30 a -20 ppm, które związane jest z obecnością jednostek Q^2 w matrycy. Ponadto wykazano, że wraz ze wzrostem stężenia Na_2O w układzie następuje przesunięcie maksimum tego pasma. Dodatkowo na widmie szkła z zawartością 0,35 %mol tlenku sodu dwa częściowo pokrywające się izotropowe pasma rezonansowe przy częstotliwości -22 ppm oraz -30 ppm odpowiadają jednostce Q^2 . Z drugiej strony nie zaobserwowano pasma związanego z Q^1 dla badanego układu. Natomiast pasmo (-38 ppm) przypisywane obecności jednostki Q^3 zarejestrowano jedynie dla szkieł z zawartością 0,15 i 0,35 %mol Na_2O [11]. Również dla układów na bazie $\text{Li}_2\text{O-ZnO-P}_2\text{O}_5$ wykazano, że wraz ze wzrostem stężenia tlenku litu następuje przesunięcie maksimum pasma odpowiadającego jednostce Q^2 [4]. Prowadzono także badania dotyczące wpływu tlenku magnezu na strukturę szkieł fosforanowych. Na rysunku 3 przedstawiono widma ^{31}P MAS-NMR w zależności od

stężenia MgO w układzie. Zaobserwowano, że zwiększenie ilości modyfikatora przyczynia się do wzrostu intensywności pasma odpowiadającego obecności ugrupowań Q^1 w matrycy. Równocześnie obserwuje się spadek intensywności izotropowego pasma związanego z jednostką Q^2 . Ponadto otrzymane wyniki wskazują, że więźba szkieł zawierających powyżej 40 % mol tlenku magnezu zbudowana jest wyłącznie z tetraedrycznych ugrupowań Q^1 , co związane jest z całkowitą depolimeryzacją łańcuchów fosforanowych [5].

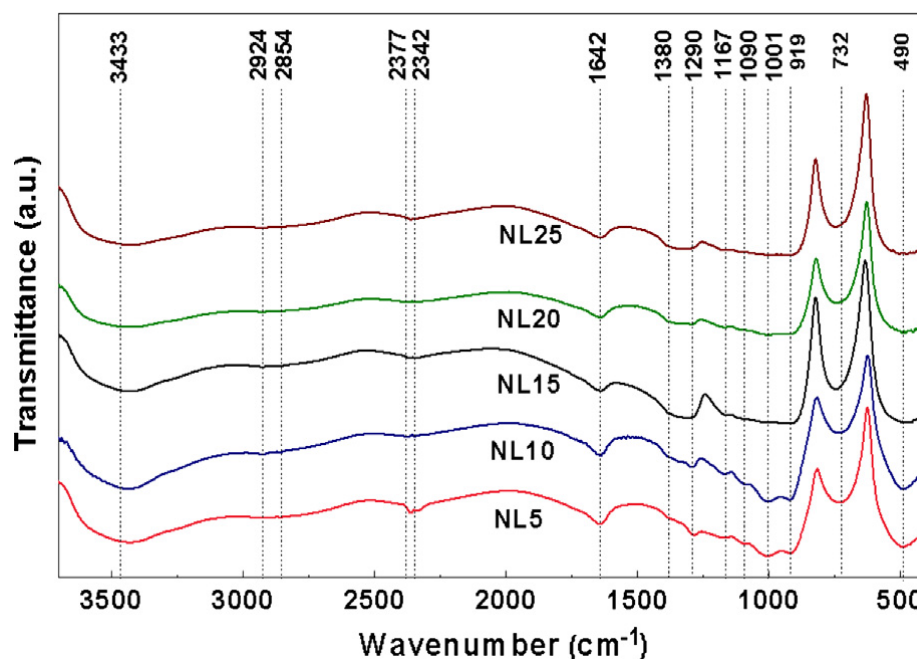


Rys. 3. Widma ^{31}P NMR dla szkieł fosforanowych w funkcji stężenia MgO [5].

M. Szumera [6] w swoich badaniach udowodniła natomiast, że modyfikator MoO_3 w równym stopniu wpływa na lokalną strukturę szkieł fosforanowych. Niezależnie od stężenia tlenku molibdenu(VI) w układzie, najbardziej intensywne pasmo zarejestrowane na widmach ^{31}P NMR odpowiada jednostce Q^2 . Dodatkowo wzrost zawartości MoO_3 przyczynia się do nieznacznych zmian w położeniu pasm rezonansowych. Zarówno dla maksimum pasma związanego z tetraedrycznymi ugrupowaniami Q^1 jak i Q^2 następuje przesunięcie w kierunku większych częstotliwości. Obserwowane przesunięcie chemiczne potwierdza wpływ jonów Mo^{6+} na zwiększenie depolimeryzacji więzby układów fosforanowych.

Jak wynika z licznych doniesień literaturowych wzrost stężenia modyfikatorów w matrycy na bazie P_2O_5 powoduje zmiany jednostek strukturalnych w następującym kierunku $Q^3 \rightarrow Q^2 \rightarrow Q^1 \rightarrow Q^0$, co obrazują zmiany zarejestrowane na widmach FT-IR [12-14] oraz widmach Ramana [15-17]. Badania naukowe prowadzone w tym zakresie dotyczą szkieł fosforanowych, w których modyfikatorami są głównie tlenki alkaliczne M_2O ($M = Li, Na$) i MO ($M = Mg, Ca, Sr, Ba$) [18-23].

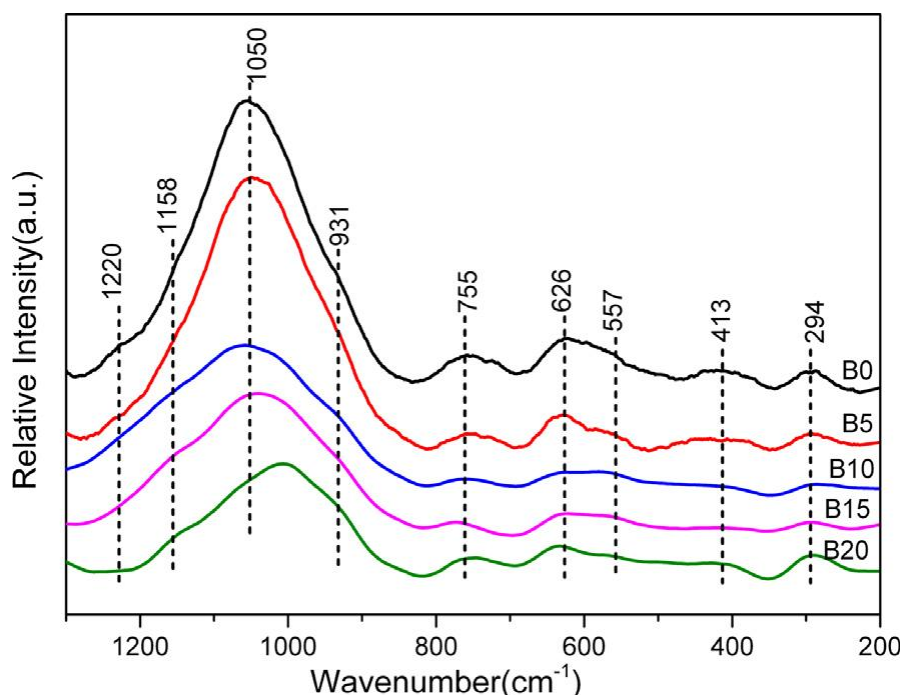
P. Kumar Jha i współpracownicy [24] badali wpływ stężenia Li_2O na lokalną strukturę szkieł fosforanowych. Na widmie FT-IR w zakresie $2000-400\text{ cm}^{-1}$ zaobserwowano dwanaście charakterystycznych pasm dla matryc na bazie P_2O_5 (Rys. 4). Pasma zarejestrowane pomiędzy $3425-3455\text{ cm}^{-1}$ oraz $2918-2930\text{ cm}^{-1}$ niezależnie od badanego układu związane są z oscylacjami grup hydroksylowych i rozciągającymi drganiami grup P-O-H.



Rys. 4. Widma FT-IR dla szkieł fosforanowych zawierających Li_2O [24].

Dla szkieł z niskim stężeniem tlenku litu maksimum tych pasm zostaje przesunięte w stronę mniejszych częstotliwości, co wskazuje na osłabienie drgań grup OH^- . Przeciwnie w przypadku układów zawierających 20 %mol i 25 %mol Li_2O obserwuje się przesunięcie maksimum tego pasma w kierunku większych częstotliwości, a zatem następuje wzmocnienie oscylacji grup hydroksylowych w matrycy. Dodatkowo na podstawie analizy widm wykazano obecność molekuł H_2O w układzie szklistym. Dwa

pasma o słabej intensywności położone w zakresie $2365\text{--}2378\text{ cm}^{-1}$ i $2330\text{--}2348\text{ cm}^{-1}$, a także intensywne pasmo ($1640\text{--}1643\text{ cm}^{-1}$) związane są ze zginającymi drganiami cząsteczek wody. Maksimum pasma związanego z asymetrycznym rozciąganiem jednostek PO_2 w tetraedrycznych ugrupowaniach Q^2 zostaje przesunięte w stronę większych częstotliwości wraz ze wzrostem stężenia Li_2O w układzie. W konsekwencji pasmo pomiędzy 1319 cm^{-1} a 1330 cm^{-1} odpowiada symetrycznym rozciągającym drganiom wiązania P=O w grupie Q^3 . Ponadto zaobserwowano przesunięcie pasma przypisanego do tworzenia się terminalnych grup fosforanowych PO_3^{2-} w Q^1 oraz odpowiadającego symetrycznemu rozciąganiu PO_4^{3-} w jednostkach Q^0 w kierunku mniejszych częstotliwości wraz ze wzrostem ilości Li_2O (od 5 do 10 % mol). Dla próbek z większą zawartością tlenku litu pasma te nie są obecne na widmie FT-IR. Również badania spektroskopowe w podczerwieni prowadzone przez Moustafa i El-Egili dowodzą, że wraz ze wzrostem stężenia tlenku alkalicznego (Na_2O) zmiana ulega lokalna struktura szkła fosforanowego [20]. M. Elisa i współpracownicy [19] wykazali, że dla układów na bazie $\text{Li}_2\text{O-BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ na widmach Ramana obecne są dwa intensywne pasma związane z symetrycznym rozciąganiem ugrupowań PO_2 (1180 cm^{-1}) oraz symetrycznymi rozciągającymi drganiami wiązania P-O-P . Słabe pasmo widoczne przy częstotliwości 1260 cm^{-1} odpowiada asymetrycznemu rozciąganiu wiązania P=O . Ponadto pasmo położone na widmie przy 334 cm^{-1} potwierdza obecność tlenku alkalicznego (Li_2O) w matrycy szklistej. P. Kumar Jha i współpracownicy na podstawie analizy widm FT-IR oraz Ramana potwierdzili także, że w szklach $\text{P}_2\text{O}_5\text{-Na}_2\text{O-K}_2\text{O}$ zmiana wzajemnego stosunku alkalicznych modyfikatorów powoduje zmiany w polimeryzacji układów fosforanowych [25]. M. Lu i współpracownicy [18] potwierdzili natomiast, że wysokie stężenie tlenku baru wpływa na lokalną strukturę szkieł fosforanowych. Na widmie Ramana zaobserwowano spadek intensywności oraz nieznaczne przesunięcie pasma (931 cm^{-1}) odpowiadającego asymetrycznym rozciągającym drganiom grup PO_4 w stronę mniejszych częstotliwości wraz ze stężeniem BaO w matrycy (Rys. 5). Intensywność dominującego pasma przy 1050 cm^{-1} związanego z symetrycznymi rozciągającymi drganiami jednostek Q^1 również maleje wraz ze zwiększeniem ilości tlenku baru w układzie. Widoczne jest także przesunięcie maksimum tego pasma w stronę mniejszych częstotliwości. W przypadku szkła z 20 % mol BaO zaobserwowano brak pasma odpowiadającego symetrycznym drganiom wiązania P=O , co związane jest z rozrywaniem wiązania P=O i tworzeniem wiązania P-O-Ba .

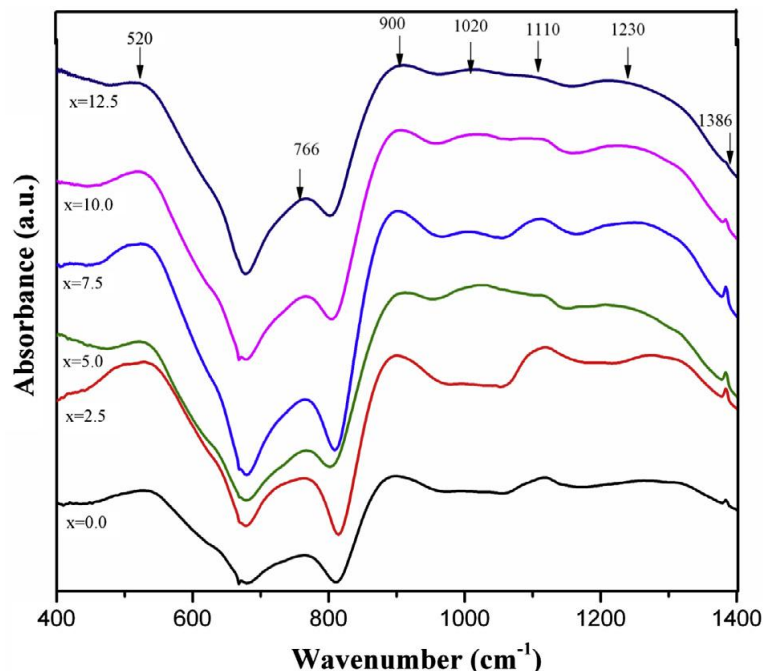


Rys. 5. Widma Ramana dla szkieł fosforanowych zawierających BaO [18].

Podobnie dla układów fosforanowych zawierających SrO wykazano, że spadek intensywności pasm przypisywanych drganiom wiązań P=O oraz P-O-P wraz ze wzrostem stężenia tlenku strontu, spowodowany jest formowaniem wiązania P-O-Sr w matrycy szklistej [21]. I. Jlassi i współpracownicy badając wpływ stężenia tlenku magnezu na lokalną strukturę szkieł fosforanowych wykazali, że intensywność obecnych na widmie Ramana pasm związanych z symetrycznymi rozciągającymi drganiami mostkujących atomów tlenu w jednostce Q^2 (698 cm^{-1}) oraz odpowiadających drganiom ugrupowań (PO_2) maleje wraz ze wzrostem stężenia MgO w matrycy [17].

Interesujące wyniki badań lokalnej struktury przedstawiono również dla układów, w których jako modyfikator zastosowano tlenek tytanu(IV) [10, 26, 27]. M. Kaur i jego współpracownicy [10] badali wpływ stężenia TiO_2 na lokalną strukturę szkieł fosforanowych. Na rysunku 6 przedstawiono widma FT-IR zarejestrowane dla układów na bazie $P_2O_5-Al_2O_3-CaO-Na_2O-TiO_2$. Zaobserwowano, że wraz ze wzrostem stężenia TiO_2 w matrycy następują niewielkie zmiany w położeniu pasm, jednak charakterystyczne pasma wskazujące na obecność wielościanów koordynacyjnych PO_4 pozostają niezmiennicze. Maksimum pasma odpowiadającego zginającym drganiom

wiązania P=O (530 cm^{-1}) ulega przesunięciu w stronę mniejszych częstotliwości wraz ze zwiększeniem ilości TiO_2 w układzie, co związane jest ze wzrostem udziału jednostek Q^1 w matrycy fosforanowej.

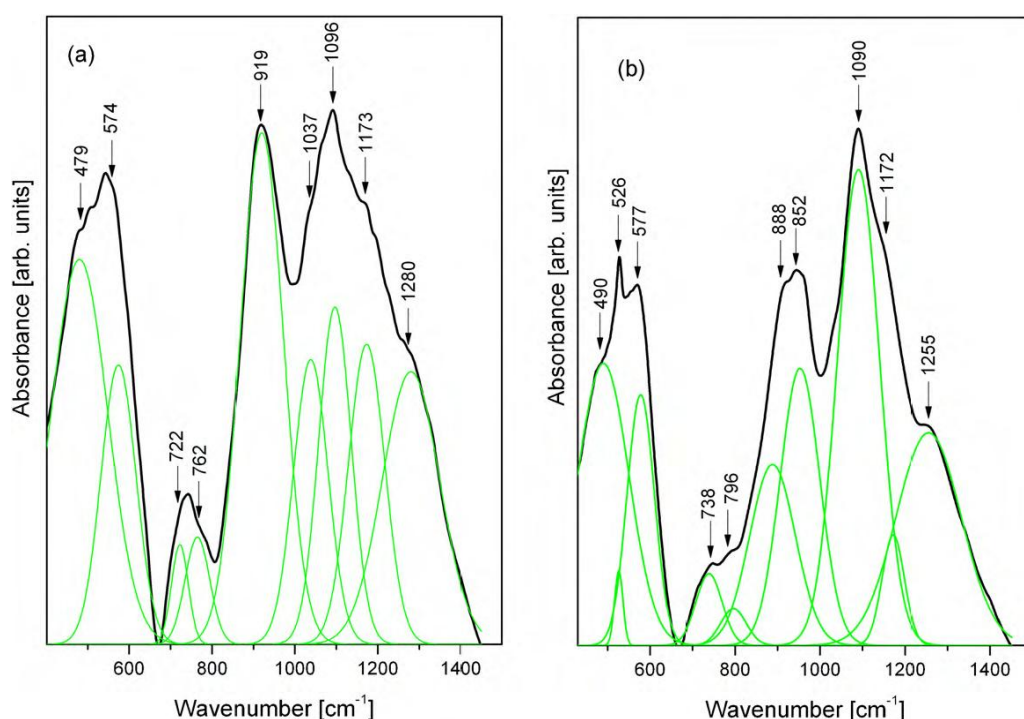


Rys. 6. Widma FT-IR dla szkieł na bazie $\text{P}_2\text{O}_5\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-Na}_2\text{O-TiO}_2$ [10].

Podobną tendencję zaobserwowano dla pasm położonych przy częstotliwościach 766 cm^{-1} , 900 cm^{-1} oraz 1120 cm^{-1} . Z drugiej strony intensywność pasma (1260 cm^{-1}) odpowiadającego asymetrycznym drganiom rozciągającym jednostek $(\text{PO}_2)^-$ maleje wraz ze wzrostem stężenia tlenku tytanu [10], co zaobserwowano również dla szkieł sodowo-wapniowo-fosforanowych [26]. Dodatkowo pasmo to nie jest obecne na widmie zarejestrowanym dla układu zawierającego 12,5 %mol TiO_2 . Zależność ta może wynikać z depolimeryzacji więzby szkła, ponieważ obecny w matrycy tlenek tytanu przekształca grupy PO_2 w PO_3 . Równocześnie następuje wzrost intensywności pasma położonego przy 1000 cm^{-1} związanego z symetrycznymi drganiami tetraedrycznych ugrupowań $(\text{PO}_4)^{3-}$. Ponadto wraz ze wzrostem stężenia tlenku tytanu zwiększa się jonowy charakter wiązań w matrycy fosforanowej, ułatwiając w ten sposób przekształcenia jednostek Q^2 w jednostki Q^1 i Q^0 [10].

S.V. Stefanovsky i współpracownicy [28] zarejestrowali widma Ramana dla szkieł fosforanowych zawierających różne stężenia Fe_2O_3 . W zakresie poniżej 400 cm^{-1} zaobserwowano pasmo typowe dla drgań w oktaedrycznych ugrupowaniach FeO_6 .

Intensywność pasma wzrasta wraz z zastąpieniem tlenku glinu przez tlenek żelaza(III) w składzie szkła. Natomiast obecne pasma w zakresie $450\text{--}700\text{ cm}^{-1}$ odpowiadają drganiom zginającym tetraedrów PO_4 , jak również drganiom wiązań mostkujących P-O-P oraz drganiom w ugrupowaniach AlO_6 , FeO_6 i FeO_4 . Pasma w zakresach $700\text{--}800\text{ cm}^{-1}$ i $900\text{--}950\text{ cm}^{-1}$, których intensywność wzrasta równocześnie ze zwiększeniem ilości Fe_2O_3 w układzie, związane są z symetrycznymi i asymetrycznymi drganiami rozciągającymi wiązań mostkujących P-O-P. Dodatkowo pasmo, którego maksimum wynosi 1048 cm^{-1} staje się węższe oraz następuje jego przesunięcie w stronę mniejszych częstotliwości. Dla wyższych stężeń Fe_2O_3 widoczne jest rozdzielanie pasma na dwie składowe pomiędzy $961\text{--}964\text{ cm}^{-1}$ oraz $987\text{--}991\text{ cm}^{-1}$, co może być przypisywane obecności w układzie jonów żelaza o różnych stopniach utlenienia, Fe^{3+} oraz Fe^{2+} . Przesunięcie w stronę mniejszych częstotliwości najbardziej intensywnego pasma ($1000\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$), związanego z rozciąganiem jednostek Q^0 i Q^1 , świadczy o wzroście udziału ugrupowań Q^0 w układzie szklistym. Ponadto wzrost intensywności pasma położonego w zakresie $1100\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$ odpowiadającego głównie drganiom rozciągającym w Q^1 związany jest z tworzeniem wiązania P-O-Fe.



Rys. 7. Widmo FT-IR po procesie dekonwolucji dla szkieł fosforanowych z MnO [29].

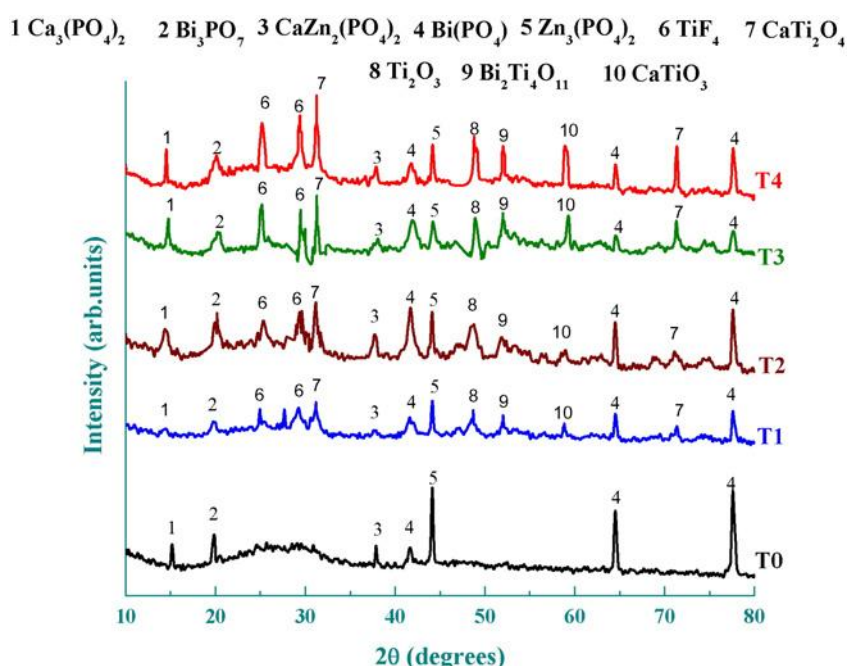
P. Pascuta i współpracownicy [29] badali wpływ jonów Mn^{2+} na lokalną strukturę szkieł cynkowo-fosforanowych. Na zarejestrowanych widmach FT-IR dla układów

zawierających różne stężenia tlenku manganu(II) zaobserwowano bardzo szerokie pasma charakteryzujące się asymetrycznym profilem; w związku z powyższym wykonano rozdział (dekonwolucję) pasma na jego składowe. Proces dekonwolucji pozwala wyliczyć względną powierzchnię każdej składowej pasma, która związana jest z drganiami poszczególnych ugrupowań strukturalnych. Na rysunku 7 przedstawiono widma FT-IR po procesie dekonwolucji. Otrzymane wyniki pokazują, że wprowadzenie do układu tlenku manganu(II) przyczynia się do zmian w lokalnej strukturze szkieł fosforanowych. Jeżeli w matrycy stężenie MnO jest wysokie dochodzi do rozerwania wiązania P=O. Dodatkowo wiązanie P-O-P zostaje zastąpione przez wiązanie P-O-Mn powodując poprawę stabilności chemicznej tych układów.

Zbadano także wpływ tlenku arsenu(III) na strukturę szkieł fosforanowych. Dla układów z różną zawartością As₂O₃ (0, 5, 15 %mol) zarejestrowano widma Ramana. Zaobserwowane zmiany w profilu widm wraz ze wzrostem stężenia tlenku arsenu(III) jednoznacznie wskazują na wbudowywanie się As₂O₃ do więźby szkła. Strukturalne zmiany w matrycy fosforanowej widoczne są na widmie Ramana zwłaszcza w zakresie większych częstotliwości, podczas gdy pasma odpowiadające drganiom ugrupowań zawierających wiązania As-O obecne są w zakresie mniejszych częstotliwości. Dodanie do układu tlenku arsenu(III) powoduje pojawienie się pasma położonego przy 470 cm⁻¹, które jest charakterystyczne dla rozciągających drgań wiązań As-O-As. Ponadto pasmo to nakłada się na pasmo związane z drganiami zginającymi wiązania O-P-O. W związku z powyższym można przypuszczać, że w matrycy fosforanowej powstaje wiązanie P-O-As, a pojawiające się na widmie pasmo (470 cm⁻¹) odpowiada drganiom tego wiązania. Dodatkowo wprowadzenie do układu As₂O₃ powoduje spadek intensywności pasma przy 1044 cm⁻¹ oraz wzrost intensywności pasm przy 1138 cm⁻¹ oraz 1209 cm⁻¹. Obserwowana zależność wskazuje na zmianę jednostki Q₁ w Q₂ w matrycy szklistej wraz ze wzrostem stężenia tlenku arsenu(III), co związane jest z mniejszą depolimeryzacją łańcuchów fosforanowych [30].

Prowadzono również badania mające na celu określenie czy wprowadzenie do matrycy fosforanowej różnego rodzaju modyfikatorów powoduje uporządkowanie jej struktury bliskiego zasięgu. Ten aspekt badano w układach fosforanowych przy użyciu rentgenowskiej analizy fazowej (XRD) [31-33]. Wyniki przedstawione w wielu artykułach potwierdzają, że czynnikami sprzyjającymi krystalizacji matrycy szklistej mogą być tlenki metali przejściowych [34-36], tlenki alkaliczne [37, 38], a także tlenki lantanowców [39, 40].

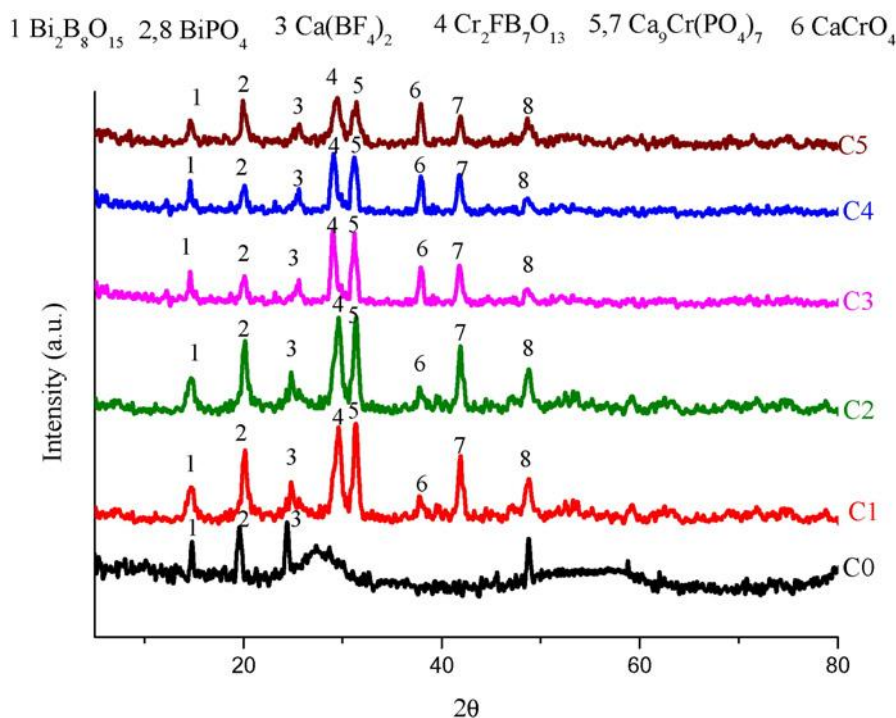
A. Kumar i współpracownicy [41] badali wpływ modyfikatora TiO_2 na strukturę szkieł bizmutowo-fosforanowych. W celu potwierdzenia amorficzności/krystaliczności układów zarejestrowano dyfraktogramy XRD dla próbek zawierających różne stężenie tlenku tytanu. W przypadku szkła bez modyfikatora wykazano obecność głównej fazy krystalicznej związanej z obecnością jonów Bi^{3+} w matrycy. Dodatkowo potwierdzono, że w układzie obecne są następujące fazy: $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{CaZn}_2(\text{PO}_4)_2$ oraz $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ (Rys. 8). Wraz z wprowadzeniem do składu próbki tlenku tytanu na zarejestrowanych dyfraktogramach zaobserwowano kolejne fazy krystaliczne: TiF_4 , CaTi_2O_4 , Ti_2O_3 , $\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ a także CaTiO_3 .



Rys. 8. Dyfraktogramy XRD dla szkieł bizmutowo-fosforanowych [41].

Warto zauważyć, że w tych fazach jony tytanu występują na różnych stopniach utlenienia jako Ti^{3+} oraz Ti^{4+} . Stopniowy wzrost intensywności wąskich linii dyfrakcyjnych, będący wynikiem wzrostu stężenia TiO_2 w układzie, wskazuje na zwiększenie względnego udziału jonów Ti^{4+} oraz Ti^{3+} w matrycy. Podobną zależność pomiędzy stężeniem modyfikatora a lokalną strukturą szkieł fosforanowych przedstawiono dla próbek z tlenkiem cyrkonu. Badania dotyczące szkieł na bazie $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ wykazały, że wprowadzenie do układu ZrO_2 prowadzi do powstawania dodatkowych faz krystalicznych w matrycy. W szklach bez modyfikatora oraz z niską zawartością tlenku cyrkonu, na podstawie zarejestrowanych wąskich linii

dyfrakcyjnych, potwierdzono obecność faz $\text{Fe}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$, FePO_4 , $\text{Fe}_2(\text{PO}_4)\text{O}$. Ponadto stwierdzono, że wraz ze zwiększeniem ilości modyfikatora w układzie wzrasta udział fazy krystalicznej ZrP_2O_7 , która staje się fazą dominującą dla szkła zawierającego 18 %mol ZrO_2 [42].

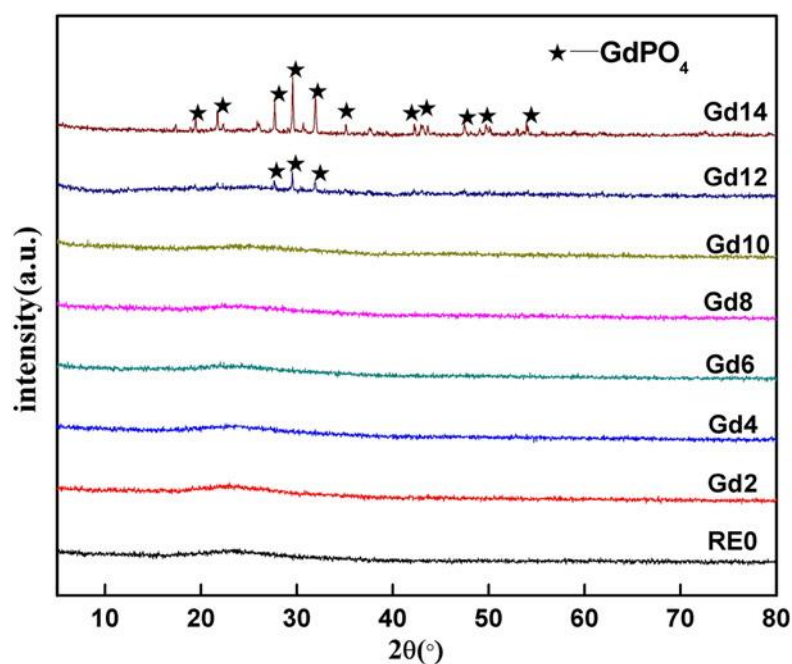


Rys. 9. Dyfraktogramy XRD dla szkieł na bazie $\text{CaF}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ [43].

S. Suresh i jego współpracownicy [43] udowodnili natomiast, że również Cr_2O_3 może pełnić rolę czynnika sprzyjającego krystalizacji układów fosforanowych. W oparciu o analizę otrzymanych dyfraktogramów wykazano obecność kilku faz krystalicznych (Rys. 9). Intensywność linii dyfrakcyjnych odpowiadających fazie $\text{Ca}_9\text{Cr}(\text{PO}_4)_7$ i $\text{Cr}_2\text{FB}_7\text{O}_{13}$ maleje wraz ze wzrostem stężenia Cr_2O_3 , co związane jest z procesem utlenienia jonów Cr^{3+} do Cr^{6+} w szklach z większą ilością modyfikatora w matrycy.

B. Qian i współpracownicy udowodnili ponadto, że modyfikator CaO stanowi czynnik sprzyjający tworzeniu faz krystalicznych w matrycy fosforanowej [37]. Również szkła na bazie $\text{P}_2\text{O}_5\text{-Nb}_2\text{O}_3\text{-WO}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-A}_2\text{O}$ ($\text{A} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) badano przy użyciu rentgenowskiej analizy fazowej XRD. Na dyfraktogramach dla próbek z Na_2O i K_2O zaobserwowano szerokie pasmo odpowiadające budowie amorficznej. Jedynie dla szkła zawierającego tlenek litu zarejestrowano wąskie linie dyfrakcyjne charakterystyczne dla faz krystalicznych. Wykazano obecność dwóch faz, które zidentyfikowano jako $\text{Li}_{0,585}\text{NbO}_3$ oraz $\text{Nb}_{26}\text{W}_4\text{O}_{77}$ [38].

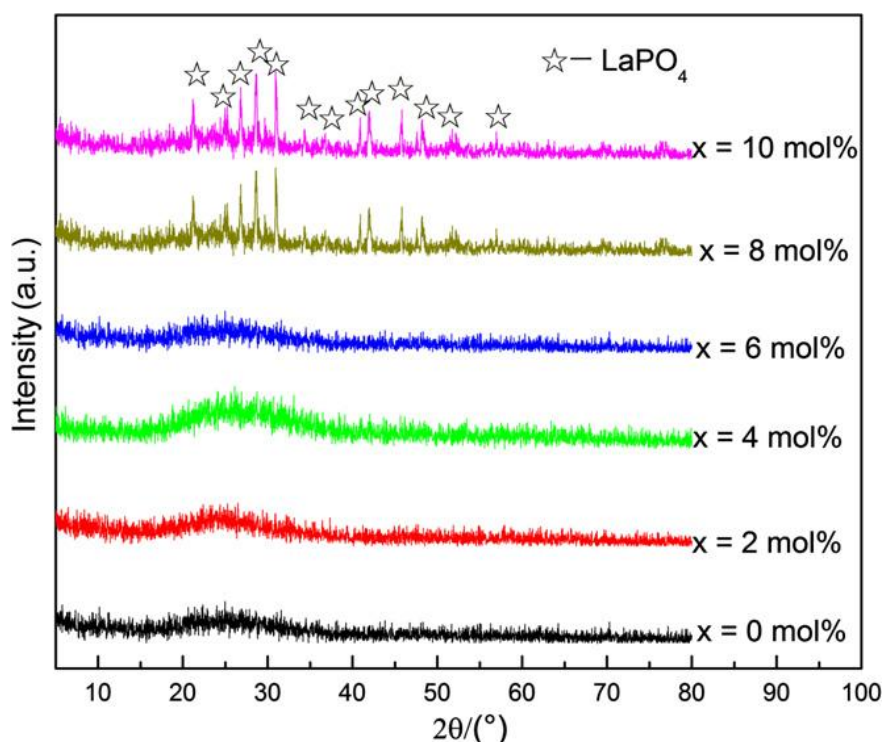
Wyniki badań przedstawionych przez Y. Lai i współpracowników [44] dowodzą, że czynnikiem powodującym powstawanie faz krystalicznych w szklach fosforanowych mogą być także tlenki lantanowców. Zarejestrowano dyfraktogramy XRD dla szkieł na bazie $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ domieszkowanych różnym stężeniem jonów Gd^{3+} . Dla próbek, w składzie których obecna była mała zawartość tlenku gadolinu, otrzymano dyfraktogramy charakteryzujące się jedynie szerokim pasmem o niskiej intensywności, właściwym dla amorficznych układów. Przeciwnie, w przypadku szkieł gdzie stężenie $\text{Gd}_2\text{O}_3 \geq 9 \text{ \% mol}$, na dyfraktogramach obserwuje się typowe dla fazy krystalicznej wąskie linie dyfrakcyjne. Otrzymaną fazę w badanych układach zidentyfikowano jako GdPO_4 . Również dla szkieł fosforanowych z modyfikatorem CaO zaobserwowano wpływ stężenia tlenku gadolinu na wzrost tendencji do krystalizacji. Na rysunku 10 przedstawiono dyfraktogramy XRD, których analiza wykazała obecność fazy krystalicznej dla matryc zawierających 12 %mol i 14 %mol Gd_2O_3 [39].



Rys. 10. Dyfraktogramy XRD szkieł fosforanowych aktywowanych jonami Gd^{3+} [39].

Badania dotyczące szkieł na bazie $\text{CaO-P}_2\text{O}_5$ pokazały, że tlenek gadolinu sprzyja tworzeniu także innych faz krystalicznych. C. Wang i współpracownicy [45] na podstawie wyników rentgenowskiej analizy fazowej stwierdzili, że układy zawierające stosunkowo dużą ilość Gd_2O_3 ($\geq 7 \text{ \% mol}$) cechują się częściowo krystaliczną strukturą. Widoczne na widmie linie dyfrakcyjne przypisano obecności faz $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ oraz

$\text{Gd}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ w matrycy. W podobny sposób na lokalną strukturę szkieł fosforanowych wpływa wysokie stężenie tlenku neodymu. Układy fosforanowe domieszkowane niskim stężeniem Nd_2O_3 charakteryzują się matrycą amorficzną, podczas gdy w próbkach z wysokim stężeniem domieszki optycznie aktywnej obecna jest faza krystaliczna (NdPO_4) [40]. Natomiast B. Qian i współpracownicy [46] badali szkła fosforanowe domieszkowane jonami La^{3+} . W oparciu o zarejestrowane dyfraktogramy XRD wykazano, że obecny w matrycy tlenek lantanu pełni rolę czynnika sprzyjającego krystalizacji, gdy jego stężenie wynosi $\geq 8 \text{ mol}$ (Rys. 11).



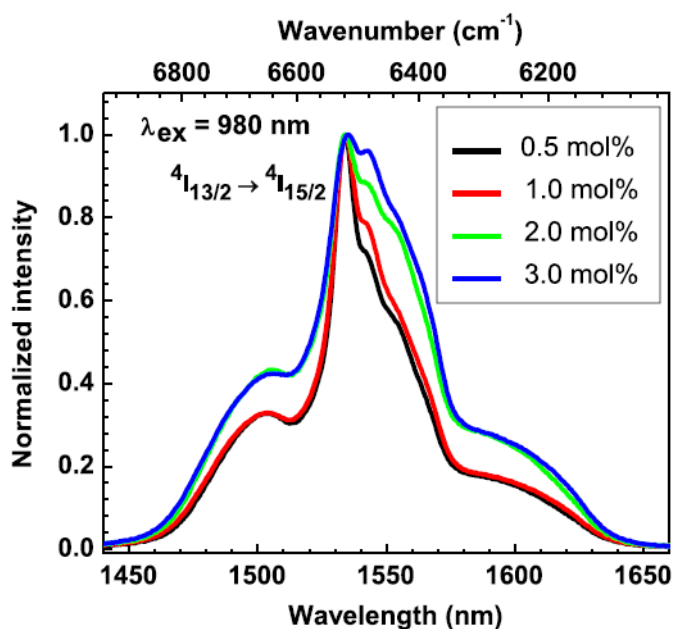
Rys. 11. Dyfraktogramy XRD szkieł fosforanowych aktywowanych jonami La^{3+} [46].

Dodatkowo udowodniono, że tlenek ceru może pełnić rolę czynnika sprzyjającego krystalizacji matrycy. Wraz ze wzrostem stężenia CeO_2 w szkłe fosforanowym następuje zmiana struktury z amorficznej na częściowo krystaliczną. Obserwowana zależność związana jest z obecnością w układzie dwóch faz krystalicznych FePO_4 oraz CePO_4 [9].

2.1.2. Właściwości spektroskopowe szkieł fosforanowych

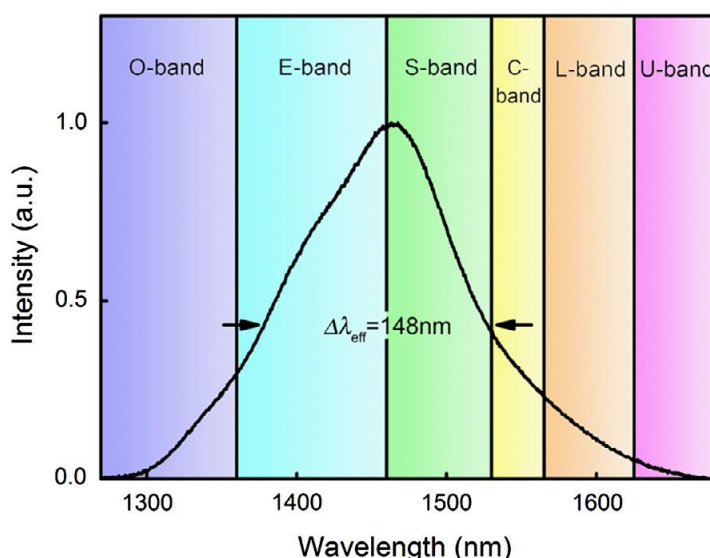
Szkła fosforanowe domieszkowane jonami lantanowców [47-51], jak również jonami metali przejściowych [52-55] charakteryzują się unikalnymi właściwościami spektroskopowymi, dzięki którym materiały te mogą być z powodzeniem stosowane w szeroko rozumianej optoelektronice i fotonice.

Wśród szkieł fosforanowych zawierających jony Ln^{3+} , zostały dogłębnie zbadane układy wykazujące emisję promieniowania w zakresie bliskiej podczerwieni. Jak wynika z licznych doniesień literaturowych szkła na bazie P_2O_5 domieszkowane jonami Er^{3+} ze względu na zdolność do emisji przy $1,5\ \mu\text{m}$, mieszczącej się w trzecim oknie telekomunikacyjnym, wykorzystywane są między innymi jako szerokopasmowe wzmacniacze optyczne w podczerwieni [56, 57]. Badania wzajemnej relacji jakościowej jak i ilościowej składników matrycy fosforanowej na właściwości optyczne szkieł zawierających jony erbu wykazały istotny wpływ stężenia wybranych składników na czas zaniku luminescencji oraz wydajność kwantową emisji związanej z przejściem $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ jonów Er^{3+} , co przedstawiono na Rys. 12 [58, 59].



Rys. 12. Widmo emisji jonów Er^{3+} w szkiełach fosforanowych w funkcji stężenia domieszki optycznie aktywnej [59].

Ponadto w literaturze można znaleźć wiele prac dotyczących szkieł podwójnie domieszkowanych jonami Er^{3+} oraz Yb^{3+} [60, 61]. Badano przede wszystkim wpływ stężenia jonów iterbu na właściwości spektroskopowe szkieł fosforanowych w celu optymalizacji intensywności emisji przy $1,5\text{ }\mu\text{m}$ jonów Er^{3+} , jak również określenia możliwości zastosowania otrzymanych materiałów jako laserów optycznych [60]. Liczne badania prowadzono nad układami podwójnie domieszkowanymi jonami Er^{3+} i Pr^{3+} , ze względu na ciekawe właściwości luminescencyjne w zakresie bliskiej podczerwieni [62]. Dodatkowo interesujące wyniki otrzymano dla szkieł fosforanowych zawierających wyłącznie jony prazeodymu [63]. W głównej mierze badano w tych układach emisję promieniowania w zakresie $1,38\text{--}1,53\text{ }\mu\text{m}$ z uwagi na możliwość ich zastosowania jako szerokopasmowych wzmacniaczy związanych z piątym oknem telekomunikacyjnym (Rys. 13) [64].



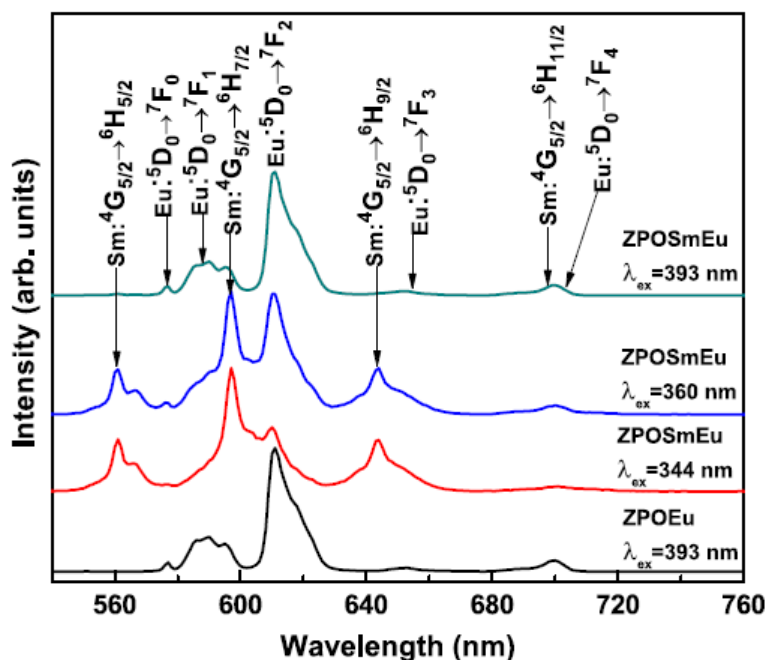
Rys. 13. Widmo emisji jonów Pr^{3+} w szkle $\text{Li}_2\text{O-CaO-BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ [64].

Na uwagę zasługują także badania szkieł na bazie P_2O_5 domieszkowanych jonami neodymu [65-67]. K. Linganna i współpracownicy [65] przedstawili interesujące wyniki badań dotyczące intensywnej emisji przy $1,06\text{ }\mu\text{m}$ we fluorkowych układach fosforanowych zawierających jony Nd^{3+} . Badano jednocześnie wpływ stężenia domieszki optycznie aktywnej na intensywność emisji związanej z przejściem $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$ [66]. W kręgu zainteresowania naukowców znalazły się również szkła fosforanowe domieszkowane jonami Tm^{3+} ze względu na możliwość luminescencji przy $1,8\text{ }\mu\text{m}$ odpowiadającej przejściu $^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ [68]. Niewątpliwie na intensywność

luminescencji wpływa stężenie Tm_2O_3 w związku z procesami relaksacji krzyżowej zachodzącymi pomiędzy jonami aktywatora w matrycy szklistej, co wykazali A. Kermaoui i F. Pellé [69]. Podobnie prowadzone były badania nad układami fosforanowymi aktywowanymi trójwartościowymi jonami Ho^{3+} charakteryzującymi się emisją przy $2\text{ }\mu\text{m}$ [70].

Z drugiej strony wiele prac na temat właściwości spektroskopowych szkieł na bazie P_2O_5 koncentruje się na charakterystycznej emisji jonów lantanowców w zakresie widzialnym. Jony Eu^{3+} zawarte w układach fosforanowych pełnią ważną rolę sond spektroskopowych, wskazujących stopień nieuporządkowania ośrodka oraz rodzaj wiązań występujących między jonami europu a ich najbliższym otoczeniem [71, 72]. W związku z powyższym szkła aktywowane jonami europu zostały dogłębnie przebadane pod kątem emisji promieniowania, która odpowiada przejściom $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_j$ ($j = 1, 2$) jonów Eu^{3+} [73, 74]. Stosunek intensywności emisji odpowiadającej przejściu $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ do emisji związanej z przejściem $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ określony jest jako współczynnik intensywności R lub jako współczynnik symetrii/asymetrii, który jest miarą jonowości/kowalencyjności wiązania pomiędzy jonami Eu^{3+} a otaczającymi je ligandami [75]. Niską wartość współczynnika R przypisuje się zazwyczaj wyższej symetrii lokalnego otoczenia jonów Eu^{3+} . Z kolei wzrost wartości R jest spowodowany zwiększeniem asymetrii bezpośredniego otoczenia wokół jonów domieszki. Szkła fosforanowe domieszkowane jonami Dy^{3+} są również interesującymi układami do zastosowań optycznych. Liczne badania dotyczące materiałów fosforanowych zawierających trójwartościowe jony dysprozu koncentrują się na widzialnej emisji związanej z przejściami $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{15/2}$ (niebieska emisja) i $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{13/2}$ (żółta emisja) [76, 77]. Poprzez odpowiedni dobór tlenków modyfikujących oraz stężenia jonów lantanowca dąży się do uzyskania odpowiedniego stosunku luminescencji żółtej do niebieskiej (Y/B), dzięki czemu można doprowadzić do wygenerowania w szkle fosforanowym domieszkowanym jonami dysprozu światła białego [78, 79]. Podobnie jak w przypadku szkieł domieszkowanych jonami Eu^{3+} prowadzonych jest szereg badań dotyczących szkieł fosforanowych wykazujących emisję w zakresie widzialnym w związku z obecnością trójwartościowych jonów Sm^{3+} w matrycy. Dla szkieł zawierających jony samaru charakterystyczna jest intensywna, pomarańczowo-czerwona emisja związana z przejściem z poziomu wzbudzonego $^4\text{G}_{5/2}$ na niżej leżące poziomy $^6\text{H}_j$ [80-82]. Ponadto badane były materiały fosforanowe podwójnie

domieszkowane jonami Sm^{3+} oraz Eu^{3+} , jako układy emitujące pomarańczowe lub czerwono-pomarańczowe światło, wykorzystywane w diodach LED (Rys. 14) [83]. Równie interesujące wyniki otrzymano dla szkieł fosforanowych podwójnie domieszkowanych jonami Eu^{3+} oraz Tb^{3+} [84]. Badania układów zawierających jony terbu związane są z rejestracją widm emisyjnych, na których obecne są charakterystyczne pasma wynikające z przejść wewnątrz-konfiguracyjnych $4f-4f$ pomiędzy poziomami wzbudzonymi $^5\text{D}_3$, $^5\text{D}_4$ i niżej leżącymi poziomami jonów lantanowców będących domieszką badanych szkieł [85, 86]. Jony Tb^{3+} w materiałach fosforanowych stanowią emitery światła niebieskiego oraz zielonego [87].

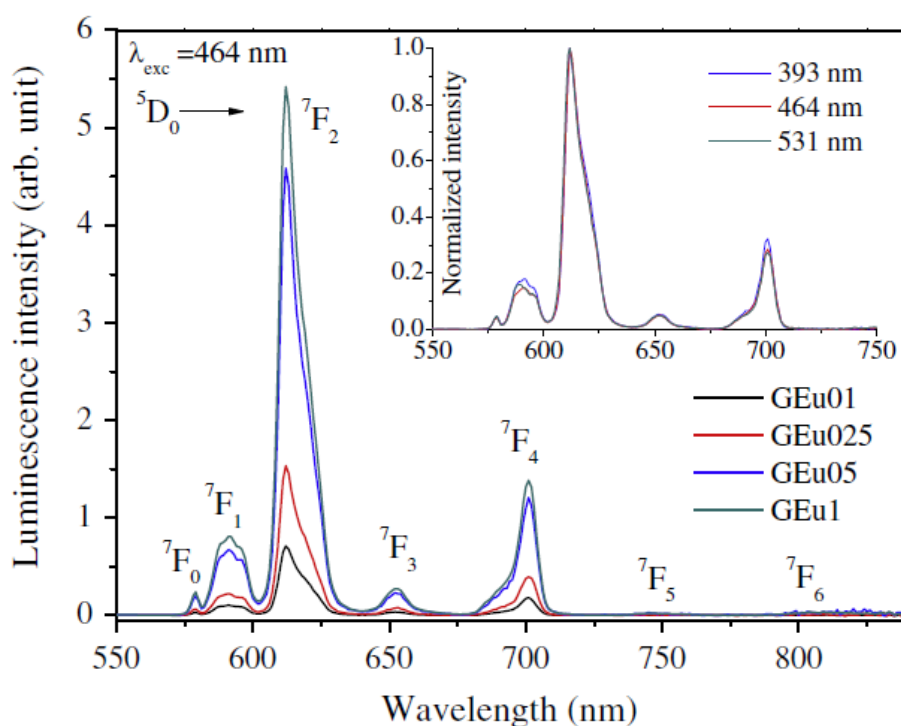


Rys. 14. Widma emisji szkieł fosforanowych pojedynczo i podwójnie domieszkowanych jonami Eu^{3+} i Sm^{3+} [83].

Właściwości optyczne układów na bazie P_2O_5 zależą w dużym stopniu od składu chemicznego matrycy, wzajemnej relacji składników tworzących dane szkło, składników modyfikujących właściwości szklotwórcze, stężenia aktywatora oraz mocy wzbudzenia. Czynniki te znacznie wpływają na intensywność obserwowanej emisji oraz długość czasu życia poziomów wzbudzonych jonów lantanowców.

Wiele prac naukowych poświęconych jest badaniom wpływu stężenia jonów Ln^{3+} na właściwości spektroskopowe układów fosforanowych. Na widmie emisji szkieł wolframowo-fosforanowych domieszkowanych jonami europu zarejestrowano siedem

pasem odpowiadających przejściom promienistym z poziomu wzbudzonego 5D_0 na niżej leżące poziomy 7F_J ($J = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$) [88]. Zaobserwowano znaczny wzrost intensywności pasm wraz ze wzrostem stężenia jonów Eu^{3+} w matrycy (Rys. 15). V. Sreedhar i współpracownicy [89] zarejestrowali widma emisji szkieł cynkowo-fosforanowych dla różnych stężeń jonów Dy^{3+} . Na widmach obecne są dwa intensywne pasma położone przy 486 nm ($^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{15/2}$), 577 nm ($^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$) oraz słabe pasmo odpowiadające przejściu $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{11/2}$ jonów dysprozu, których intensywność wzrasta wraz ze zwiększeniem stężenia domieszki optycznie aktywnej. Również dla szkieł na bazie $P_2O_5-Li_2O-Al_2O_3-BaO-MgO-Gd_2O_3-Er_2O_3$ na zarejestrowanych widmach emisji w zakresie widzialnym widoczny jest wzrost intensywności pasm wraz ze wzrostem stężenia jonów Er^{3+} w układzie. Ponadto wykazano, że ilość domieszki optycznie aktywnej w matrycy przyczynia się do poszerzenia pasma w zakresie bliskiej podczerwieni przy 1,55 μm [90].



Rys. 15. Widma emisji szkieł wolframowo-fosforanowych w funkcji stężenia jonów Eu^{3+} [88].

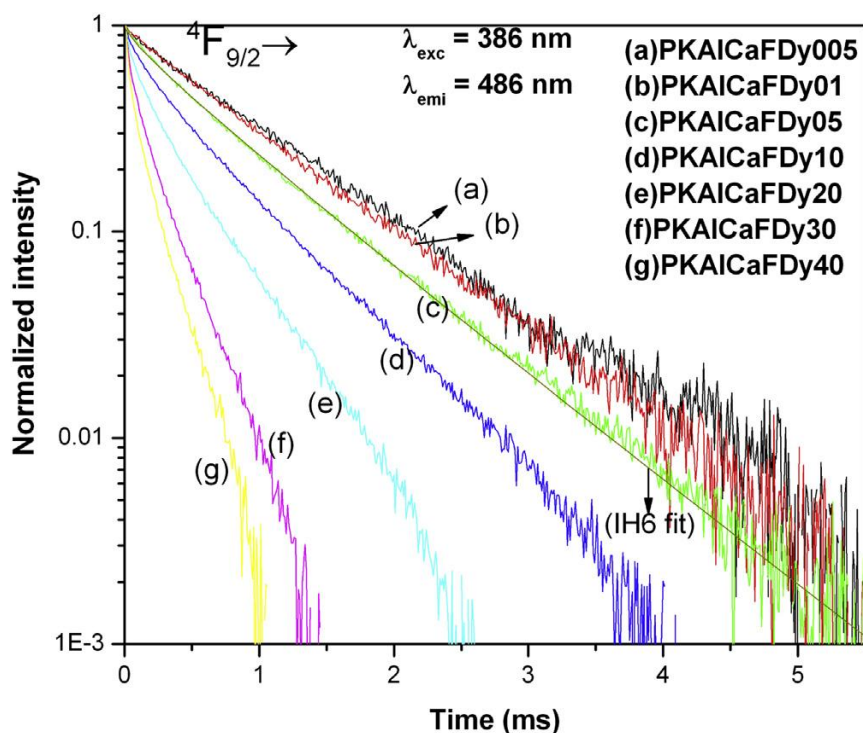
Warto zauważyć, że dla układów cynkowo-fosforanowych domieszkowanych jonami Sm^{3+} zaobserwowano zjawisko wygaszania luminescencji. Wraz ze wzrostem stężenia jonów samaru (0,01 %mol - 3 %mol) intensywność pasm związanych z przejściami

$^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{J/2}$ ($J = 5, 7, 9, 11$) maleje, co sugeruje, że w badanej matrycy występuje zjawisko stężeniowego wygaszania luminescencji. Wzbudzony jon Sm^{3+} nie przekazuje wówczas w sposób promienisty energii na niżej leżące poziomy energetyczne, lecz oddaje ją na poziomy sąsiedniego jonu Sm^{3+} [91]. Natomiast na widmach emisji szkieł na bazie $P_2O_5-K_2O-Al_2O_3-CaF_2-Dy_2O_3$ zaobserwowano, że intensywność głównych pasm związanych z przejściami $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{15/2}$ oraz $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$ rośnie w zakresie 0,05 %mol \rightarrow 1 %mol. Jednak dalsze zwiększanie ilości jonów Dy^{3+} w matrycy powoduje obniżenie intensywności pasm. Wygaszanie luminescencji wzrasta wraz ze wzrostem stężenia jonów dysprozu ze względu na zwiększenie się prawdopodobieństwa niepromienistych procesów przekazywania energii w związku z relaksacją krzyżową pomiędzy jonami Dy^{3+} [92].

Na podstawie analizy kinetyki zaniku luminescencji wykazano, że zwiększenie ilości jonów europu w układzie fosforanowym przyczynia się do redukcji wartości czasu życia poziomu 5D_0 . Wraz ze wzrostem stężenia w zakresie od 0,1 %mol do 1 %mol, czas zaniku luminescencji jonów Eu^{3+} nieznacznie maleje (1,35 ms \rightarrow 1,19 ms), co świadczy o zjawisku stężeniowego wygaszania emisji w układach ze stosunkowo niewielką zawartością domieszki optycznie aktywnej [88]. N. Vijaya i C.K. Jayasankar [93] badając wpływ stężenia jonów Eu^{3+} na właściwości optyczne fluorkowych szkieł fosforanowych wykazali, że wartość czasu życia poziomu 5D_0 jest niezależna od ilości jonów domieszki optycznie aktywnej w układzie. Jednak wartość τ_m zależy od matrycy, a prawdopodobieństwo niepromienistych procesów transferu energii pomiędzy jonami Eu^{3+} jest znikome.

Zarejestrowana krzywa zaniku luminescencji dla układu domieszkowanego niewielką ilością jonów Dy^{3+} (0,01 %mol) wykazuje charakter pojedynczo wykładniczy, z drugiej strony przy wyższym stężeniu krzywe mają postać funkcji niewykładniczej. Wartość czasu życia stanu $^4F_{9/2}$ maleje wraz ze wzrostem stężenia jonów Dy^{3+} w matrycy [89]. Również dla szkieł fosforanowych domieszkowanych jonami samaru zaobserwowano redukcję czasu zaniku luminescencji wraz ze zmianą stężenia 0,01 %mol \rightarrow 3 %mol [91]. Na rysunku 16 przedstawiono krzywe zaniku luminescencji zarejestrowane dla układów na bazie $P_2O_5-K_2O-Al_2O_3-CaF_2-Dy_2O_3$. Na ich podstawie wykazano, że wraz ze wzrostem stężenia domieszki optycznie aktywnej czas życia poziomu $^4F_{9/2}$ jonów Dy^{3+} ulega redukcji [92]. Jednak krzywe zaniku luminescencji zarejestrowane dla szkieł fosforanowych domieszkowanych jonami Er^{3+} niezależnie od stężenia aktywatora mają

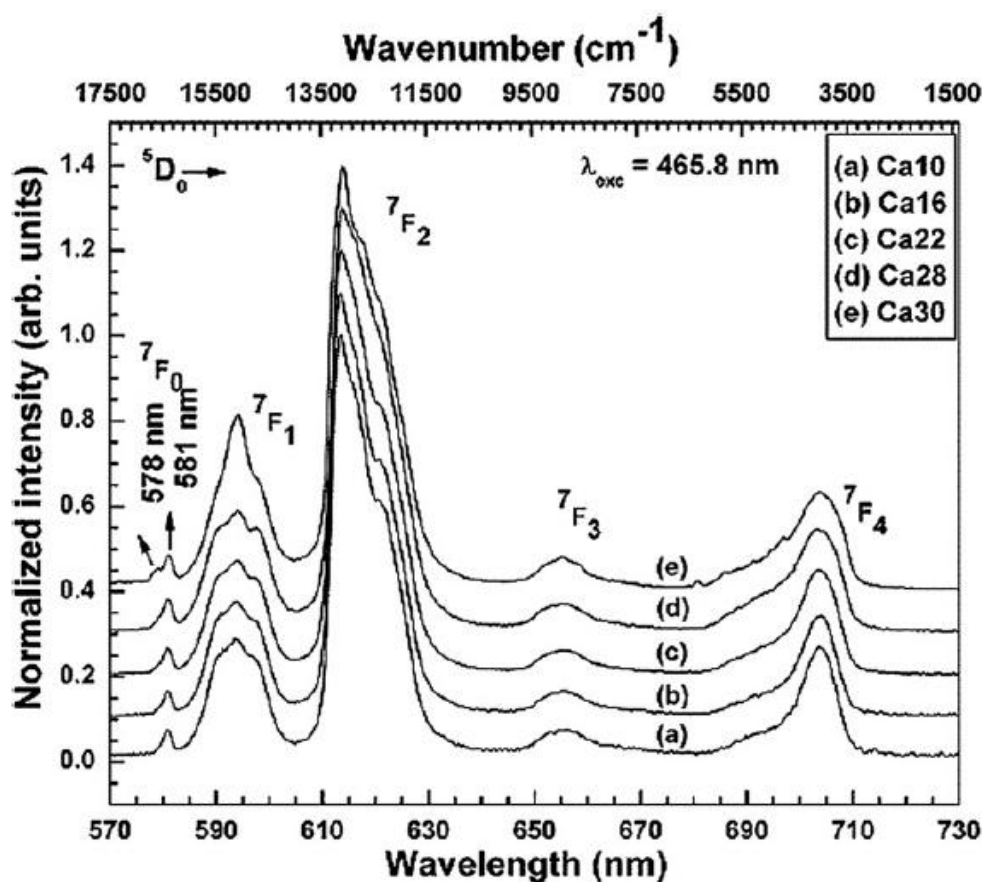
charakter pojedynczo wykładniczy. Ponadto czas życia poziomu $^4I_{13/2}$ jonów erbu maleje wraz ze zmianą stężenia 0,5 %mol (1,69 ms) \rightarrow 1 %mol (0,87 ms) \rightarrow 2 %mol (0,76 ms) \rightarrow 3 %mol (0,61 ms) [59]. Podobne zależności zaobserwowano dla układów na bazie P_2O_5 - Li_2O - Al_2O_3 - BaO - MgO - Gd_2O_3 - Er_2O_3 [90].



Rys. 16. Krzywe zaniku luminescencji z poziomu $^4F_{9/2}$ dla szkieł fosforanowych w funkcji stężenia jonów Dy^{3+} [92].

Wpływ składników modyfikujących na właściwości optyczne szkieł fosforanowych badano przede wszystkim dla modyfikatorów tlenkowych. M. Seshadri i współpracownicy badali wpływ tlenków alkalicznych na właściwości optyczne szkieł fosforanowych pojedynczo domieszkowanych jonami Nd^{3+} . Zarejestrowano widma emisji w zakresie bliskiej podczerwieni wzbudzając układy domieszkowane jonami neodymu falą o długości 514,5 nm. Zaobserwowano trzy charakterystyczne pasma związane z przejściami $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_J$ ($J = 9/2, 11/2$ i $13/2$). Niezależnie od zastosowanego modyfikatora profil widm emisji nie zmieniał się, jednak intensywność poszczególnych pasm była zróżnicowana [94]. Również C. Srinivasa Rao i inni [95] prowadzili badania nad wpływem stężenia modyfikatora CaO na właściwości optyczne szkieł fosforanowych domieszkowanych jonami Eu^{3+} . Dla badanych układów zarejestrowano widma emisji przy wzbudzeniu promieniowaniem o długości fali 465,8 nm. Na każdym

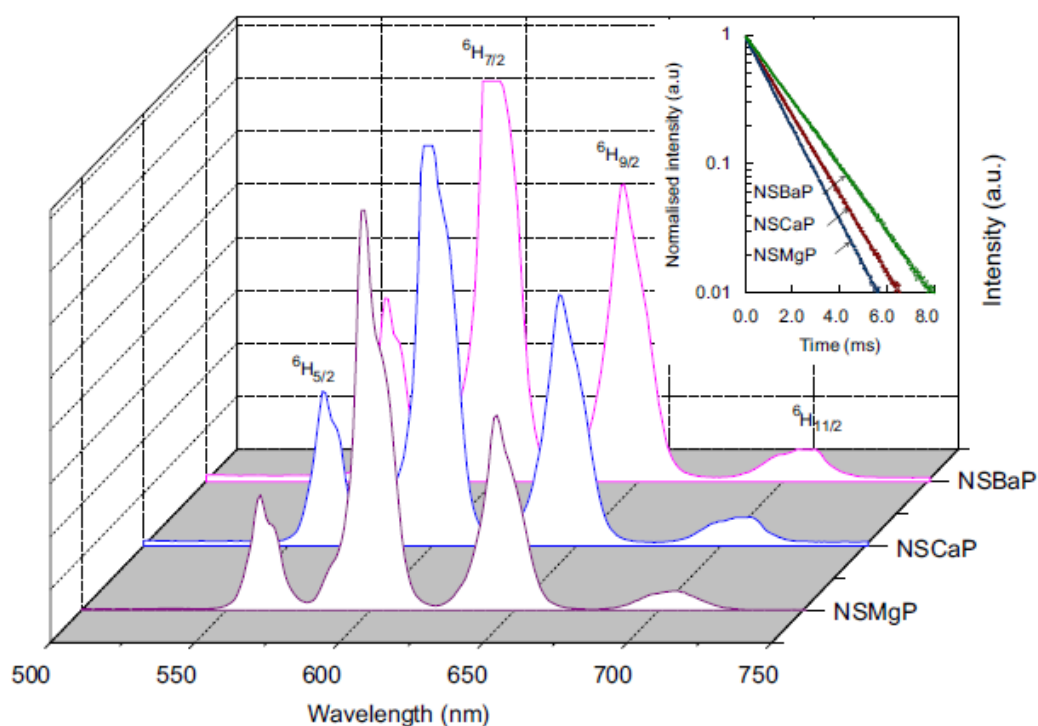
widmie zaobserwowano pięć charakterystycznych pasm emisji odpowiadających przejściom z poziomu 5D_0 na poziomy 7F_J ($J = 0-4$). Spośród obecnych na widmie pasm najbardziej intensywne związane jest z emisją promieniowania o długości fali 614 nm ($^5D_0 \rightarrow ^7F_2$). Jak przedstawiono na Rys. 17 dla szkieł, w których stężenie tlenku wapnia wynosiło 10-28 %mol widoczne jest również pasmo przy 581 nm, które związane jest z przejściem $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$. Natomiast dla układu z największym stężeniem pojawia się dodatkowo pasmo, którego maksimum położone jest przy 578 nm. Obecność tego pasma może być związana ze zmianą lokalnego otoczenia jonów Eu^{3+} w matrycy.



Rys. 17. Widma emisji jonów Eu^{3+} w szklach fosforanowych w funkcji stężenia modyfikatora CaO [95].

P. Raghava Rao i współpracownicy [96] badali szkła na bazie Na_2SO_4 -MO- P_2O_5 (gdzie M = Mg, Ca, Ba) domieszkowane jonami Sm^{3+} . W celu oceny wpływu wybranych modyfikatorów tlenkowych na właściwości spektroskopowe jonów samaru w układach fosforanowych zarejestrowano widma emisji oraz krzywe zaniku luminescencji z poziomu $^4G_{5/2}$. Na rysunku 18 przedstawiono widma emisji, które

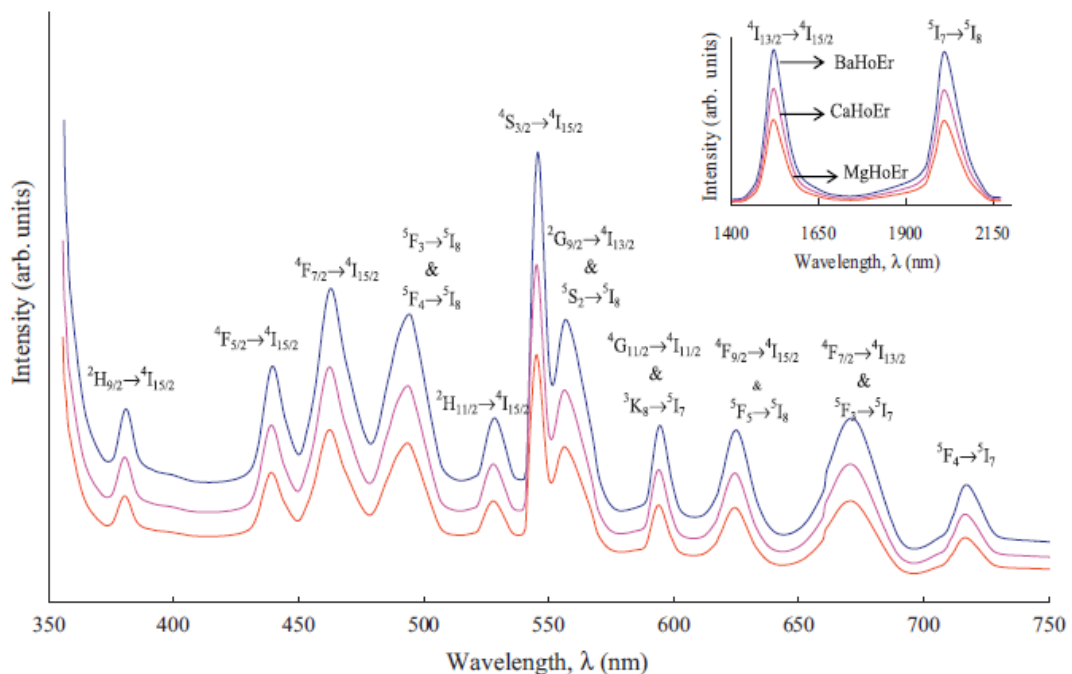
rejestrowano przy wzbudzeniu falą o długości 400 nm (${}^6\text{H}_{7/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{7/2}$). Niezależnie od zastosowanego modyfikatora MO na widmie zaobserwowano cztery pasma odpowiadające przejściom z poziomu ${}^4\text{G}_{5/2}$ na niżej leżące poziomy ${}^6\text{H}_{5/2}$, ${}^6\text{H}_{7/2}$, ${}^6\text{H}_{9/2}$ oraz ${}^6\text{H}_{11/2}$. Spośród obecnych na widmie pasm największą intensywnością charakteryzowało się pasmo położone przy 600 nm (${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{7/2}$). Natomiast intensywność pozostałych pasm jest znacząco niższa. Wykazano dodatkowo, że zarówno intensywność jak i szerokość pasma związanego z przejściem ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{7/2}$ jest wyższa dla układu z BaO w porównaniu do pozostałych modyfikatorów. Obserwowana zależność wynika z niskiej energii fononowej matrycy oraz wysokiej wartości współczynnika załamania światła dla szkła $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-BaO-P}_2\text{O}_5$.



Rys. 18. Widma emisji jonów Sm^{3+} w szklach fosforanowych z modyfikatorami tlenkowymi MO ($M = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Ba}$) [96].

Analiza zaniku luminescencji z poziomu ${}^4\text{G}_{5/2}$ wykazała, że wszystkie zarejestrowane krzywe mają charakter pojedynczo-wykładniczy. Dodatkowo wyznaczony czas życia τ_m wzrastał wraz ze zmianą modyfikatora w kierunku MgO (1,22 ms) \rightarrow CaO (1,39 ms) \rightarrow BaO (1,74 ms). Zbadano również jak modyfikatory tlenkowe wpływają na właściwości optyczne podwójnie domieszkowanych układów fosforanowych [97]. Zarejestrowano

widma emisji szkieł zawierających jony Er^{3+} i Ho^{3+} wzbudzając falą o długości 890 nm. Porównanie widm dla układów z modyfikatorem MO ($M = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Ba}$) wykazało, że intensywność wszystkich pasm emisji jest wyższa dla układu z tlenkiem baru. Zaobserwowano również emisję ($^5\text{I}_7 \rightarrow ^5\text{I}_8$) w zakresie bliskiej podczerwieni dla badanych szkieł domieszkowanych jonami Er^{3+} i Ho^{3+} (Rys. 19). Do obsadzenia poziomu wzbudzonego $^5\text{I}_7$ może dochodzić na drodze przejścia z poziomu $^5\text{I}_5$ na poziom $^5\text{I}_7$ jonów holmu. Z drugiej strony możliwy jest proces relaksacji krzyżowej z poziomu $^4\text{I}_{13/2}$ jonów erbu. W wyniku przejścia z poziomu $^5\text{I}_7$ na poziom $^5\text{I}_8$ obserwowana jest silna emisja promieniowania przy długości fali 2 μm . Również w przypadku pasma odpowiadającego przejściu $^5\text{I}_7 \rightarrow ^5\text{I}_8$ wykazano, że rodzaj modyfikatora MO wpływa na jego intensywność. W konsekwencji emisja przy 2 μm charakteryzuje się największą intensywnością dla układu zawierającego tlenek baru. Różnica energii pomiędzy stanami $^5\text{I}_7$ i $^5\text{I}_8$ jest niższa dla szkła na bazie $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-BaO-P}_2\text{O}_5$. Stąd można przypuszczać, że straty energii związane z relaksacją wielofononową pomiędzy stanami $^5\text{I}_7$ i $^5\text{I}_8$ są minimalne w przypadku układu z tlenkiem baru przyczyniając się do wysokiej intensywności pasma emisyjnego (2 μm).

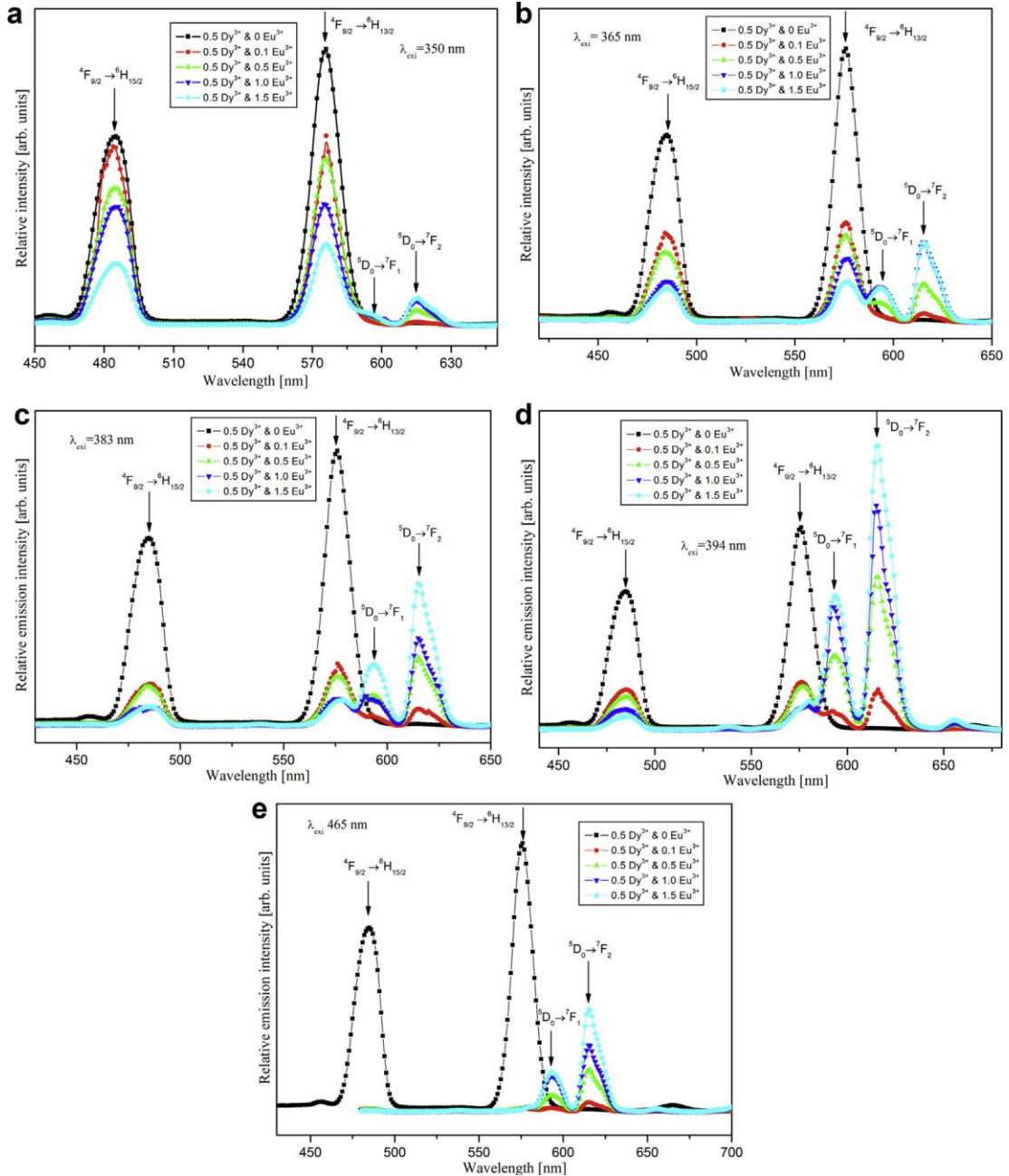


Rys. 19. Widma emisji szkieł fosforanowych domieszkowanych jonami Er^{3+} oraz Ho^{3+} z modyfikatorami tlenkowymi MO ($M = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Ba}$) [97].

Obecność modyfikatora ZnO w układzie szklistym poprawia właściwości mechaniczne oraz stabilność chemiczną, z drugiej jednak strony przyczynia się do obniżenia współczynnika rozszerzalności cieplnej oraz higroskopijności matrycy. Ponadto układy z tlenkiem cynku charakteryzują się dobrymi właściwościami elektrycznymi, magnetycznymi oraz optycznymi. Na zarejestrowanych widmach emisji dla szkieł cynkowo-fosforanowych domieszkowanych jonami Tb^{3+} , w których zmieniano stężenie ZnO w matrycy można wyróżnić dwa zakresy: pierwszy od 400 nm do 475 nm oraz drugi 475-600 nm. Dwa zaobserwowane pasma położone przy 414 nm oraz 437 nm odpowiadają przejściom $^5D_3 \rightarrow ^7F_5$ i $^5D_3 \rightarrow ^7F_4$. W zakresie dłuższych fal obecne na widmie trzy pasma przypisywane są do przejść $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 6, 5, 4$) jonów Tb^{3+} . Analiza wpływu stężenia tlenku cynku wykazała, że wzmocnienie intensywności pasma przy długości fali 545 nm następuje w wyniku wzrostu stężenia ZnO w matrycy. Przyczyną obserwowanego zjawiska jest proces niepromienistego przekazywania energii pomiędzy tlenkiem cynku a sąsiednimi jonami Tb^{3+} w szkłe fosforanowym. Warto zauważyć także, że intensywność pasm związanych z przejściem z poziomu 5D_3 wzrasta nieznacznie, czego przyczyną może być fakt, że obecność ZnO w matrycy utrudnia grupowanie się jonów terbu w klastery. Dodatkowo rozproszenie jonów Tb^{3+} w układzie uniemożliwia zachodzenie niepromienistych procesów transferu energii wzbudzenia [98]. Natomiast w przypadku szkieł fosforanowych domieszkowanych jonami Sm^{3+} wraz ze wzrostem stężenia tlenku cynku (5-15 %mol) obserwowana jest redukcja intensywności pasm związanych z przejściami z poziomu wzbudzonego $^4G_{5/2}$ na poziomy $^6H_{J/2}$ ($J = 5, 7, 9, 11$). Jednak dla układu, w którym stężenie ZnO wynosiło 20 %mol intensywność pasm emisji jonów Sm^{3+} wzrasta, podczas gdy dalsze zwiększanie ilości tlenku cynku w matrycy powoduje obniżenie intensywności [99].

Szklą fosforanowe są szeroko badane pod kątem procesów transferu energii ze względu na ogromne znaczenie w dziedzinie optoelektroniki i fotoniki. W procesach tych następuje przekazanie energii pomiędzy poziomem wzbudzonym jonu będącego donorem a poziomem akceptora. Energia wzbudzenia przekazywana jest na sposób niepromienisty poprzez co wygaszana jest emisja jonów donora a wzmacniana jonów akceptora. Procesy te zostały zbadane dla układów fosforanowych domieszkowanych jonami pierwiastków ziem rzadkich oraz jonami metali przejściowych [100-102]. Transfer energii pomiędzy jonami wpływa na intensywność emisji, wydajność kwantową oraz czas zaniku luminescencji. Aby proces przekazania energii był możliwy, konieczne jest aby różnica energii pomiędzy poziomami wzbudzonymi

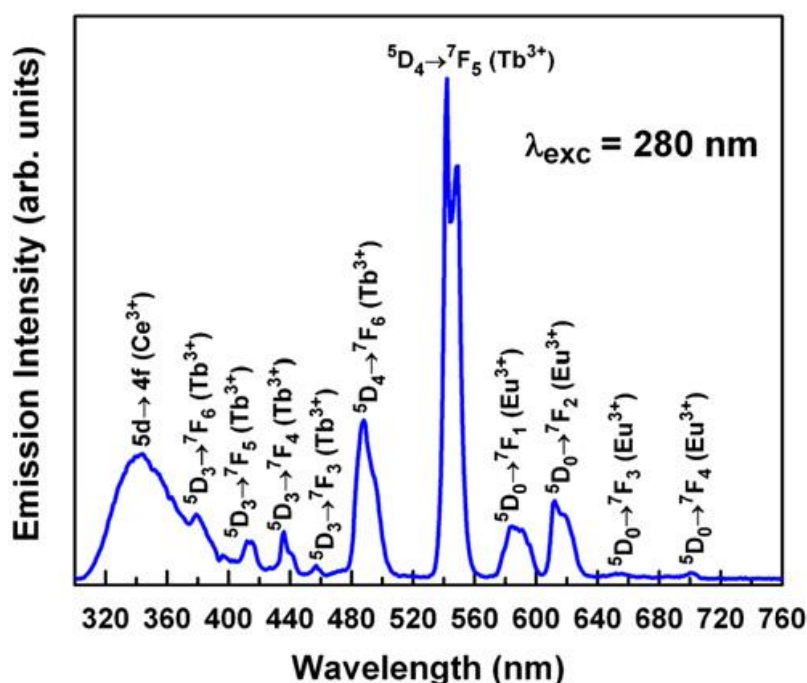
jednego jonu (donora) była porównywalna z przerwą energetyczną drugiego jonu (akceptora). W przypadku szkiele cynkowo-fosforanowych domieszkowanych jonami Sm^{3+} i Er^{3+} , różnica energii pomiędzy poziomami $^4\text{G}_{5/2}$ a $^6\text{H}_{9/2}$ (Sm^{3+}) jest równa różnicy energii pomiędzy poziomami $^4\text{F}_{9/2}$ i $^4\text{I}_{15/2}$ (Er^{3+}), stąd możliwe jest przekazanie energii wzbudzenia z poziomu $^4\text{G}_{5/2}$ jonów samaru na poziom $^4\text{I}_{15/2}$ jonów erbu [103].



Rys. 20. Widma emisji szkiele fosforanowych podwójnie domieszkowanych jonami Dy^{3+} oraz Eu^{3+} [104].

D. Rajesh i współpracownicy [104] badali proces przekazywania energii w szklach fosforanowych domieszkowanych jonami Dy^{3+} i Eu^{3+} . Na zarejestrowanych widmach emisji przy wzbudzeniu falą o długości 350, 365, 383 oraz 394 nm zaobserwowano pasma związane z przejściami $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{15/2}$ oraz $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{13/2}$ jonów Dy^{3+} , a także pasma odpowiadające przejściom $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ oraz $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ jonów Eu^{3+} . Ze względu na brak transferu energii pomiędzy jonami Dy^{3+} i Eu^{3+} na widmie otrzymanym w wyniku wzbudzenia $\lambda_{\text{exc}} = 465$ nm widoczne są jedynie pasma emisji jonów europu (Rys. 20). W pozostałych przypadkach obecność pasm związanych z przejściami z poziomu $^4\text{F}_{9/2}$ jonów dysprozu oraz $^5\text{D}_0$ jonów europu wynika z przekazywania energii wzbudzenia w kierunku $\text{Dy}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$. Ponadto wykazano, że intensywność emisji $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ (gdzie $J = 1, 2$) wzrasta z powodu wygaszania luminescencji jonów Dy^{3+} wraz ze wzrostem stężenia jonów Eu^{3+} w matrycy fosforanowej. Znaczne obniżenie intensywności emisji $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{J/2}$ ($J = 15, 13$) wraz ze zmianą zawartości jonów europu w układzie związane jest z niepromienistym przeniesieniem energii z poziomów $^4\text{I}_{15/2}$ i $^4\text{F}_{9/2}$ jonów Dy^{3+} na poziom $^5\text{D}_2$ jonów Eu^{3+} . Podobne wyniki otrzymano dla podwójnie domieszkowanych szkieł na bazie $\text{BaO-P}_2\text{O}_5$, gdzie zaobserwowano proces transferu energii pomiędzy jonami Dy^{3+} oraz Eu^{3+} poprzez wzbudzenie układów falą o długości 360 nm [105]. Według badań H. E. Dongbing i jego współpracowników w szklach fosforanowych domieszkowanych jonami Gd^{3+} oraz Tb^{3+} możliwe są dwa mechanizmy procesu przekazywania energii. Intensywność pasma emisji (312 nm) zarejestrowanego na widmie dla układu $\text{P}_2\text{O}_5\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O-BaO-La}_2\text{O}_3\text{-Gd}_2\text{O}_3\text{-Tb}_2\text{O}_3$ maleje znacząco w porównaniu ze szkłem zawierającym tylko jony Gd^{3+} , wskazując na wygaszanie emisji w związku z przeniesieniem energii z poziomu jonów Gd^{3+} na poziomy jonów Tb^{3+} . Natomiast na skutek wzbudzenia szkła domieszkowanego jonami terbu oraz szkła zawierającego zarówno jony Gd^{3+} jak i Tb^{3+} falą o długości 273 nm na widmie zaobserwowano dodatkowe pasmo emisji jonów terbu, które jest bardziej intensywne dla układu podwójnie domieszkowanego. Otrzymane wyniki pokazują, że jony Gd^{3+} w matrycy fosforanowej mogą absorbować energię wzbudzenia i przekazywać ją na poziomy jonów Tb^{3+} w konsekwencji zwiększając intensywność emisji jonów terbu. W związku z powyższym transfer energii następuje z poziomów $^6\text{P}_J$ (Gd^{3+}) na poziomy $^7\text{F}_6$, $^5\text{H}_6$, $^5\text{H}_7$ (Tb^{3+}). Jony gadolinu stanowią czynnik wzmacniający emisję przy 545 nm jonów terbu. W przypadku szkieł fosforanowych możliwe jest również, aby przekazywanie energii następowało w przeciwnym kierunku, a więc z poziomów $5d$

jonów Tb^{3+} na poziomy $4f^7$ jonów Gd^{3+} [106]. W wyniku wzbudzenia układów falą o długości 260 nm, intensywność pasma emisji przy 541 nm maleje dla układu na bazie $\text{P}_2\text{O}_5\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O-BaO-La}_2\text{O}_3\text{-Gd}_2\text{O}_3\text{-Tb}_2\text{O}_3$ w porównaniu ze szkłem domieszkowanym tylko jonami terbu, co świadczy o zaabsorbowaniu części energii przez jony Tb^{3+} i przekazaniu na poziomy jonów Gd^{3+} , a w konsekwencji wygaszeniu luminescencji jonów terbu [106]. Na szczególną uwagę zasługują układy fosforanowe, w których jako aktywator stosowane są jony Ce^{3+} , ze względu na możliwość przeniesienia części energii wzbudzenia na poziomy energetyczne jonów Eu^{3+} [107] lub Tb^{3+} [107-109]. Znane są również wyniki badań właściwości optycznych szkieł fosforanowych domieszkowanych potrójnie jonami lantanowców. Widmo emisji dla układu na bazie $\text{Zn(PO}_3)_2\text{-Ce(PO}_3)_3\text{-Tb(PO}_3)_3\text{-Eu(PO}_3)_3$ zmierzono przy wzbudzeniu falą o długości $\lambda_{\text{exc}} = 280$ nm, która jest charakterystyczna dla jonów ceru.

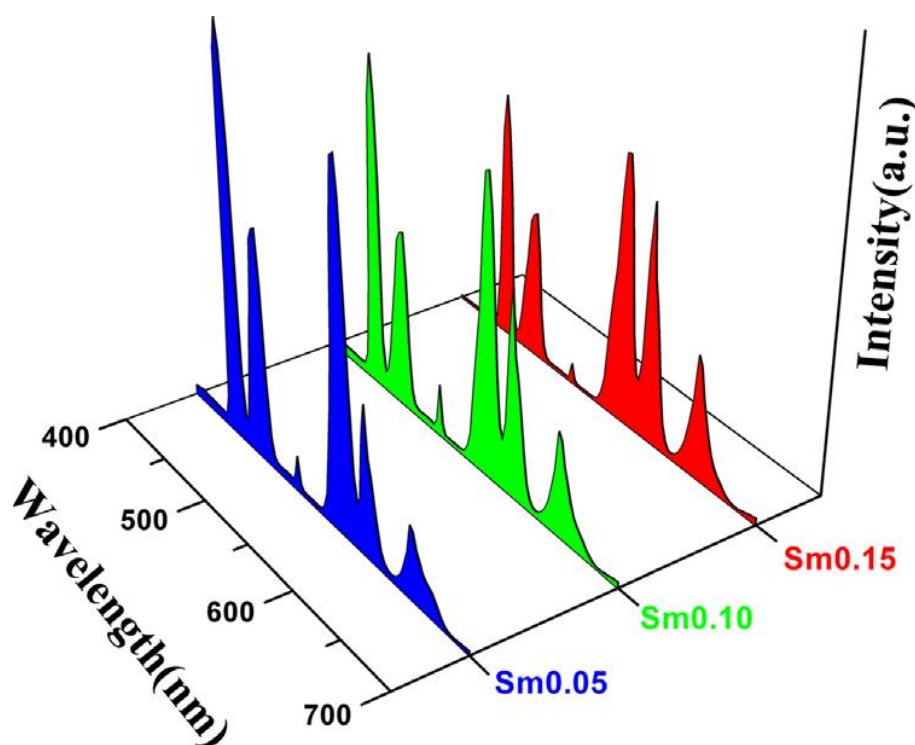


Rys. 21. Widmo emisji szkła fosforanowego potrójnie domieszkowanego jonami Ce^{3+} , Tb^{3+} oraz Eu^{3+} [110].

Oprócz szerokiego pasma związanego z emisją $5d \rightarrow 4f$ jonów Ce^{3+} zaobserwowano dodatkowo pasma odpowiadające przejściom $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{1,2,3,4}$ (Eu^{3+}), $^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_{6,5,4,3}$ (Tb^{3+}) oraz $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_{6,5}$ (Tb^{3+}), pomimo że zarówno jony europu jak i terbu nie wykazują emisji przy wzbudzeniu tą długością fali (Rys. 21). Na podstawie analizy

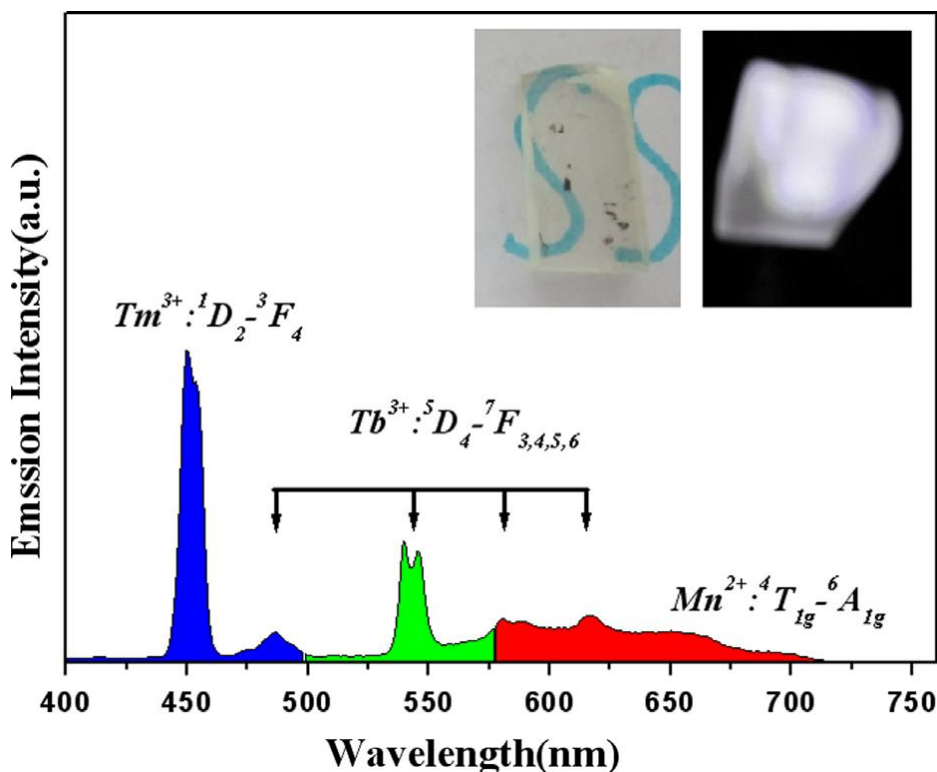
widm wzbudzenia dla badanego układu określono, że przyczyną emisji jonów Eu^{3+} przy $\lambda_{\text{exc}} = 280 \text{ nm}$ jest proces transferu energii w kierunku $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Tb}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ [110].

Szkła fosforanowe domieszkowane jonami pierwiastków ziem rzadkich uważa się za doskonałe materiały służące do produkcji diod emitujących światło białe (*ang. white light emitting diodes* – W-LEDs) ze względu na jednorodną emisję światła, wysoką stabilność termiczną, a także proste metody produkcji oraz jej stosunkowo niskie koszty [111-115]. Y. Yu i współpracownicy [113] badali proces transferu energii w szklach fosforanowych potrójnie domieszkowanych jonami Tm^{3+} , Dy^{3+} oraz Sm^{3+} w celu zastosowania tych układów jako W-LEDs. Na widmie emisji zarejestrowanym przy wzbudzeniu falą o długości 360 nm zaobserwowano kilka intensywnych pasm. Niebieskie pasmo luminescencji (450 nm) związane jest z przejściem $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{F}_4$ jonów Tm^{3+} , natomiast pasmo położone przy 480 nm może odpowiadać zarówno przejściu $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ jonów Tm^{3+} jak i emisji jonów Dy^{3+} ($^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{15/2}$). Kolejne pasma związane są z przejściem $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{13/2}$ jonów dysprozu (575 nm), $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{7/2}$ (597 nm) oraz $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{9/2}$ (646 nm) jonów samaru.



Rys. 22. Widma emisji szkieł fosforanowych potrójnie domieszkowanych Tm^{3+} , Dy^{3+} oraz Sm^{3+} w funkcji stężenia Sm_2O_3 [113].

Interesującym wydaje się fakt, że wraz ze wzrostem stężenia jonów Sm^{3+} intensywność niebieskiej emisji (Tm^{3+}), a także zielonej emisji (Dy^{3+}) maleje. Z drugiej strony intensywność pasm związanych z przejściami $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{J/2}$ ($J = 7, 9$) jonów Sm^{3+} wzrasta (Rys. 22). Powyższe wyniki wskazują na wysokie prawdopodobieństwo przekazywania energii w kierunku $\text{Tm}^{3+} \rightarrow \text{Sm}^{3+}$ oraz $\text{Dy}^{3+} \rightarrow \text{Sm}^{3+}$. Z drugiej strony proces transferu energii pomiędzy jonami dysprozu i tulu jest znikomy. W związku z powyższym możliwe jest aby poprzez zmianę stężenia jonów samaru w układzie fosforanowym dobrać odpowiedni skład matrycy w celu otrzymania materiału zdolnego do emisji światła białego. Prowadzone badania wykazały, że najwyższą wydajność kwantową obliczono dla układu zawierającego 0,1 %mol Sm_2O_3 .



Rys. 23. Widmo emisji szkła fosforanowego potrójnie domieszkowanego jonami Tm^{3+} , Tb^{3+} oraz Mn^{2+} [111].

Ch. Ming i współpracownicy [111] wykazali, że również fluorkowe szkła fosforanowe potrójnie domieszkowane jonami Tb^{3+} , Mn^{2+} i Tm^{3+} mogą generować światło białe. Na rysunku 23 przedstawiono widmo emisji zarejestrowane przy wzbudzeniu $\lambda_{\text{exc}} = 360$ nm. Zaobserwowano pasma związane z emisją światła niebieskiego ($^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{F}_4$) jonów Tm^{3+} oraz światła zielonego ($^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_{3,4,5,6}$) jonów Tb^{3+} . Natomiast jony

manganu(II) odpowiadają za emisję światła w zakresie 580-700 nm. Stosunek intensywności poszczególnych pasm umożliwia rejestrację emisji światła białego dla badanych szkieł fosforanowych.

Pojedynczo domieszkowane szkła fosforanowe znajdują także zastosowanie jako materiały wykorzystywane w W-LEDs [114]. Spośród układów zawierających jony lantanowców, szkła z jonami Dy^{3+} stanowią obiecujące emitery światła białego ze względu na dwa charakterystyczne pasma emisji związane z przejściem $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$ (574 nm) oraz $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{15/2}$ (481 nm) jonów dysprozu. Światło białe może być generowane przez układy boranowo-fosforanowe domieszkowane jonami Dy^{3+} w wyniku wzbudzenia promieniowaniem o długości fali 391 nm. Odpowiedni stosunek intensywności emisji żółtej oraz niebieskiej opisywany jako współczynnik intensywności Y/B pozwala osiągnąć emisję światła białego [112].

2.2. Charakterystyka szkieł ołowiowo-fosforanowych

2.2.1. Właściwości fizykochemiczne szkieł na bazie PbO-P₂O₅

Obecność tlenku ołowiu(II) w układach fosforanowych znacząco wpływa zarówno na warunki ich otrzymywania, między innymi obniżając temperaturę topienia surowców. Wpływa również na właściwości fizykochemiczne szkieł. Dodatek PbO do matrycy szklistej zwiększa odporność układu na działanie wilgoci, co jest istotne ze względu na higroskopijność P₂O₅. Szkieła ołowiowo-fosforanowe wykazują także interesujące właściwości magnetyczne [116, 117]. Ponadto układy modyfikowane tlenkiem ołowiu(II) charakteryzują się wyższymi wartościami współczynnika załamania światła (n). W Tabeli 1 porównano wartości n dla szkieł fosforanowych oraz ołowiowo-fosforanowych.

Tabela 1. Porównanie wartości współczynników załamania światła (n) dla szkieł fosforanowych i ołowiowo-fosforanowych.

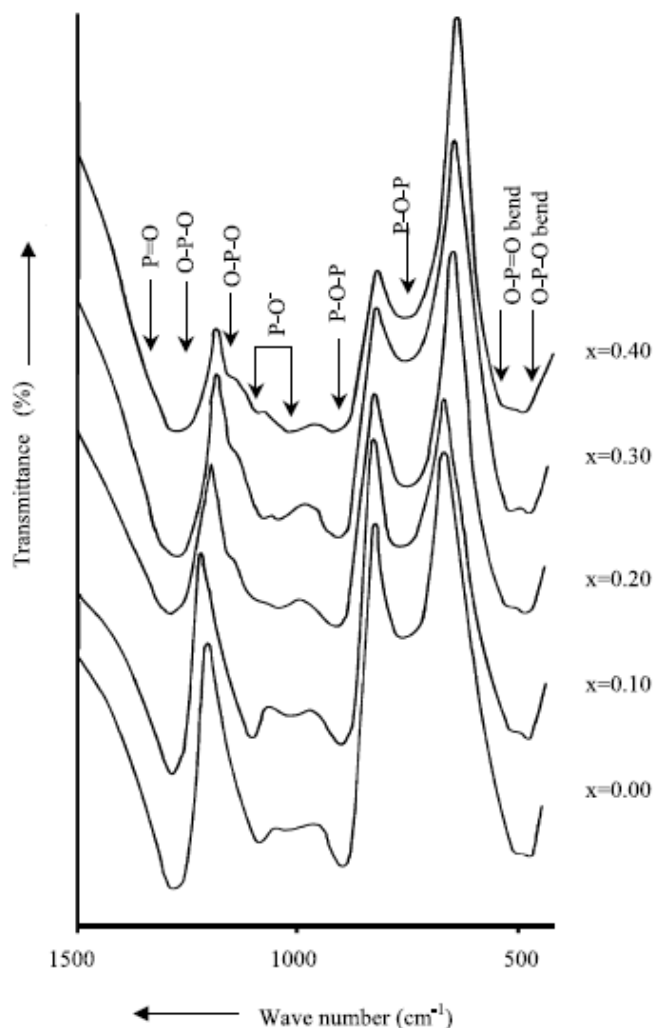
Skład matrycy szklistej	n	Literatura
P ₂ O ₅ - Al ₂ O ₃ - Na ₂ O - BaO - Y ₂ O ₃ - Er ₂ O ₃ - La ₂ O ₃	1,5235	[118]
P ₂ O ₅ - K ₂ O - Al ₂ O ₃ - MgO - AlF ₃ - Dy ₂ O ₃	1,517	[79]
P ₂ O ₅ - Al ₂ O ₃ - Li ₂ O	1,523	[119]
P ₂ O ₅ - Al ₂ O ₃ - BaO	1,549	[119]
BaO - Ga ₂ O ₃ - P ₂ O ₅ - Tb ₂ O ₃	1,550	[87]
BaO - In ₂ O ₃ - P ₂ O ₅ - Tb ₂ O ₃	1,552	[87]
P ₂ O ₅ - K ₂ O - Al ₂ O ₃ - CaO - CaF ₂	1,536	[65]
P ₂ O ₅ - Pb ₃ O ₄ - ZnO - BaO - CuO	1,6300	[120]
P ₂ O ₅ - K ₂ O - Al ₂ O ₃ - PbO - Na ₂ O - Sm ₂ O ₃	1,726	[121]
P ₂ O ₅ - K ₂ O - Al ₂ O ₃ - PbO - Na ₂ O - Dy ₂ O ₃	1,617	[122]
(NaPO ₃) ₆ - PbO - B ₂ O ₃ - Eu ₂ O ₃	1,62	[123]
P ₂ O ₅ - K ₂ O - Al ₂ O ₃ - PbF ₂ - Na ₂ O - Sm ₂ O ₃	1,600	[124]
Li ₂ O - PbO - P ₂ O ₅ - Er ₂ O ₃ - SnO ₂	1,649	[125]
B ₂ O ₃ - P ₂ O ₅ - Al ₂ O ₃ - PbO - ZnF ₂ - Bi ₂ O ₃ - Dy ₂ O ₃	1,786	[126]

Przeprowadzone badania nad lokalną strukturą szkieł ołowiowo-fosforanowych dowodzą ponadto, że rola jaką pełni tlenek ołowiu(II) w układzie zależy w dużym stopniu od jego stężenia. Możliwość tworzenia wiązania P-O-Pb w matrycy wpływa na właściwości szkieł na bazie PbO-P₂O₅, między innymi przyczyniając się do zwiększenia stabilności termicznej i odporności chemicznej. W zależności od składu chemicznego układu szklistego jony Pb²⁺ pełnią rolę czynnika szkłodwórczego lub modyfikującego. Jako tlenek szkłodwórczy PbO występuje w szkłe w postaci jednostek strukturalnych

PbO_4 łącząc się z tetraedrycznymi ugrupowaniami fosforanowymi poprzez wiązanie P-O-Pb. Natomiast gdy tlenek ołowiu(II) jest modyfikatorem sieci tworzy jednostki o koordynacji oktaedrycznej, pełniąc podobną rolę do innych modyfikatorów, na przykład tlenków alkalicznych [127, 128]. Badania S. Chakraborty i A. Paul'a jednoznacznie wskazują, że w przeciwieństwie do tlenku glinu, modyfikator PbO w matrycy fosforanowej wykazuje zbliżone właściwości do tlenku potasu [129].

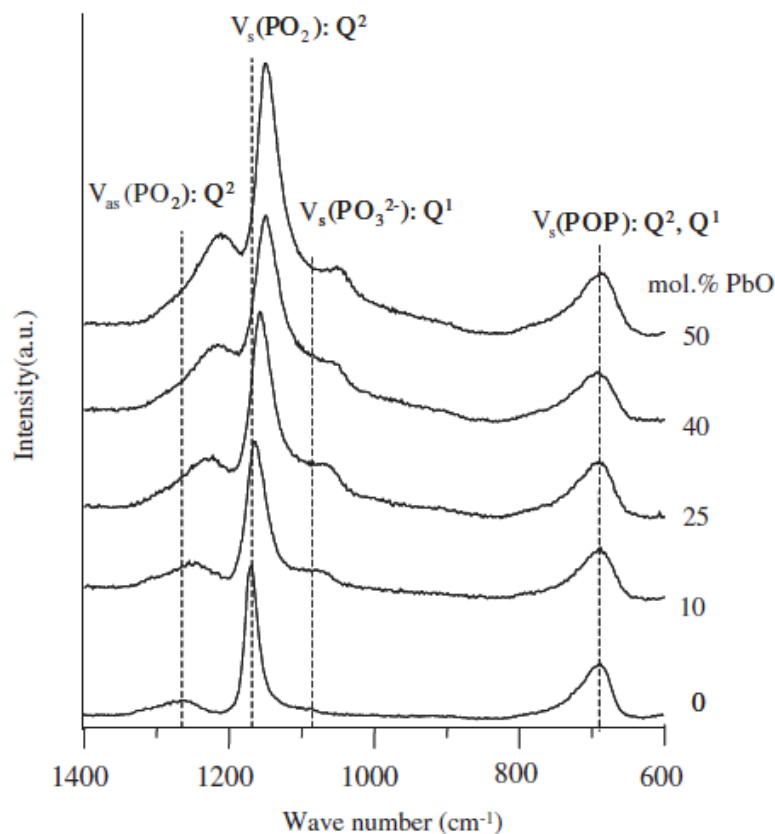
Wiele badań spektroskopowych dowodzi tego, że od stężenia poszczególnych składników matrycy zależy rola jaką pełni tlenek ołowiu(II) w układach szklistych [127, 128, 130, 131]. W szklach na bazie P_2O_5 , w których dominującymi jednostkami są Q^3 ($\text{P}_2\text{O}_5 > 50 \text{ \%mol}$) wprowadzony do układu PbO stanowi modyfikator, który przyczynia się do depolimeryzacji więzby oraz redukcji liczby wiązań P-O-P pomiędzy tetraedrycznymi ugrupowaniami fosforanowymi. Podczas gdy w układach metafosforanowych, gdzie stężenie tlenku fosforu jest równe 50 %mol, PbO częściowo wchodzi w tetraedry tworząc grupy PbO_4 , łączące ugrupowania fosforanowe wiązaniem kowalencyjnym P-O-Pb. Z drugiej strony dodanie niewielkich ilości ZnO do szkieł na bazie P_2O_5 -PbO przyczynia się do zwiększenia roli tlenku ołowiu(II) jako tlenku szkłotwórczego [130].

M. Abid i współpracownicy [132] udowodnili, że dodanie do układu fosforanowego tlenku ołowiu(II) znacząco wpływa na strukturę szkieł w związku z tworzeniem się wiązania P-O-Pb. Na rysunku 24 pokazano widma FT-IR dla szkieł na bazie Na_2O -PbO- P_2O_5 . Zaobserwowano poszerzenie pasma zlokalizowanego przy 1290 cm^{-1} w szczególności na widmach zarejestrowanych dla układów ze stężeniem $> 20 \text{ \%mol}$ PbO, co związane jest z nakładaniem się pasm odpowiadających drganiom wiązania P=O oraz PO_2 . Ponadto wykazano, że wraz ze wzrostem ilości tlenku ołowiu(II) w matrycy następuje przesunięcie maksimum pasma przypisywanego asymetrycznym drganiom ugrupowań PO_2 w kierunku mniejszych częstotliwości. Obserwowane przesunięcie wskazuje na możliwość rozerwania wiązania P=O przez jony Pb^{2+} prowadząc do utworzenia wiązania P-O-Pb w matrycy.



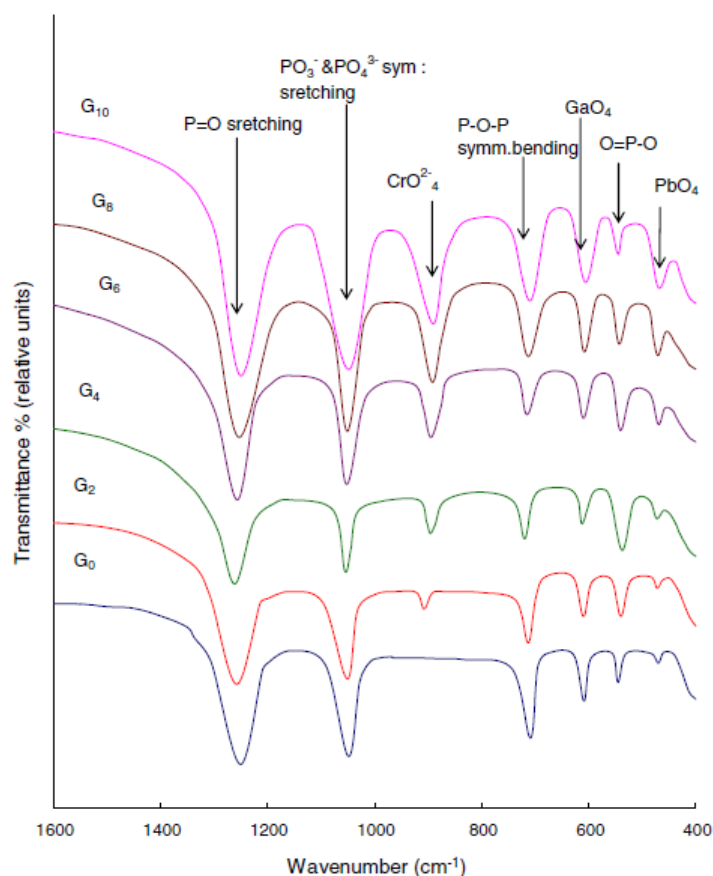
Rys. 24. Widma FT-IR dla szkieł na bazie $\text{Na}_2\text{O-PbO-P}_2\text{O}_5$ [132].

Natomiast F. Muñoz i współpracownicy [133] badając szkła na bazie $\text{Li}_2\text{O-Na}_2\text{O-PbO-P}_2\text{O}_5$ zarejestrowali widma Ramana, na których zaobserwowano, że wraz ze wzrostem udziału PbO w matrycy następuje przesunięcie pasm związanych z asymetrycznymi oraz symetrycznymi drganiami PO_2 , a także symetrycznymi drganiami ugrupowań PO_3^{2-} w stronę mniejszych częstotliwości (Rys. 25). Zależność ta związana jest z osłabieniem wiązania P-O , w którym atomy tlenu łączą się koordynacyjnie z kationami Pb^{2+} . Z drugiej jednak strony nie wykazano przesunięcia pasma odpowiadającego symetrycznym drganiom wiązań P-O-P co pozwala przypuszczać, że mostkujące atomy tlenu w tetraedrach PO_4 nie znajdują się pod bezpośrednim wpływem atomów Pb .



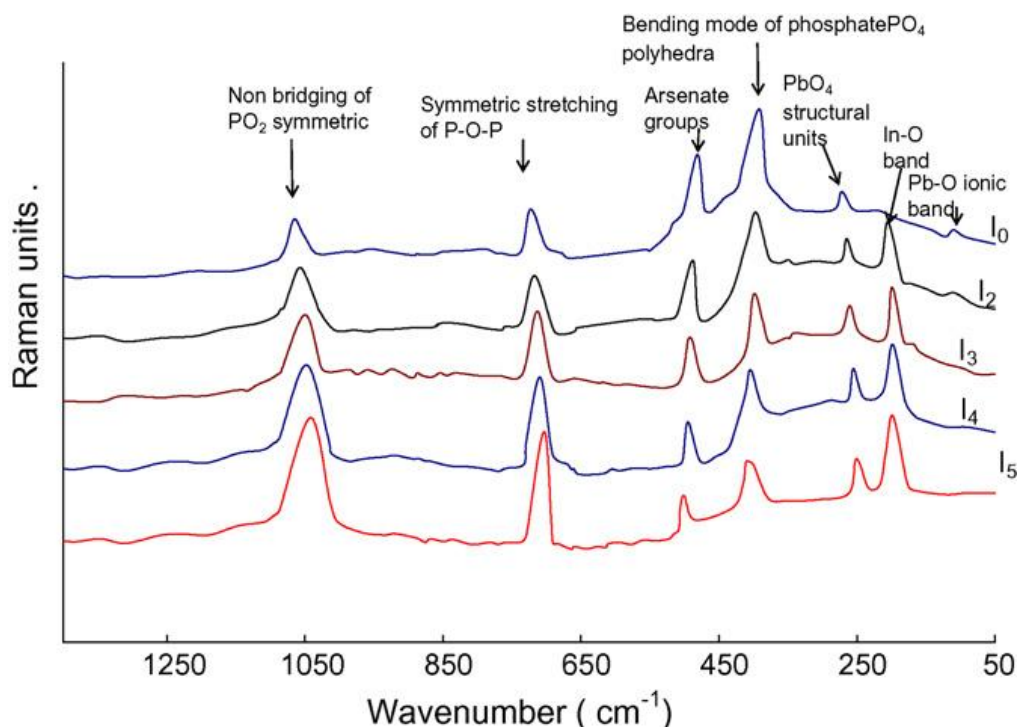
Rys. 25. Widma Ramana dla szkieł na bazie $\text{Li}_2\text{O-Na}_2\text{O-PbO-P}_2\text{O}_5$ [133].

W wielu badaniach wykazano również niewątpliwy wpływ modyfikatorów tlenkowych na lokalną strukturę szkieł na bazie $\text{PbO-P}_2\text{O}_5$ z użyciem spektroskopii FT-IR oraz Ramana [134-138]. Y. B. Saddeek [139] potwierdził, że na strukturę szkieł ołowiowo-fosforanowych ma wpływ modyfikator MoO_3 . Na podstawie zarejestrowanych widm IR dla układów na bazie $\text{MoO}_3\text{-La}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-PbO}$ wykazano, że przesunięcie maksimum pasm odpowiadających drganiom jednostek PO_4 w stronę większych częstotliwości związane jest z większą różnicą w masie atomów Pb w porównaniu z masą atomów La i P w składzie szkła. Ponadto obserwowana zależność przypisywana jest przekształceniu się struktury metafosforanowej w ultrafosforanową charakteryzującą się większą ilością terminalnych atomów tlenu. Przesunięciu maksimum pasm towarzyszy wzmocnienie intensywności pasm związanych z drganiami wiązania pomiędzy Mo a mostkującymi atomami tlenu w ugrupowaniach MoO_4 . W związku z powyższym tlenek MoO_3 pełni rolę tlenku szkłotwórczego, odpowiadającego za polimeryzację łańcuchów fosforanowych.



Rys. 26. Widma FT-IR dla szkieł $\text{PbO-Ga}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-Cr}_2\text{O}_3$ [127].

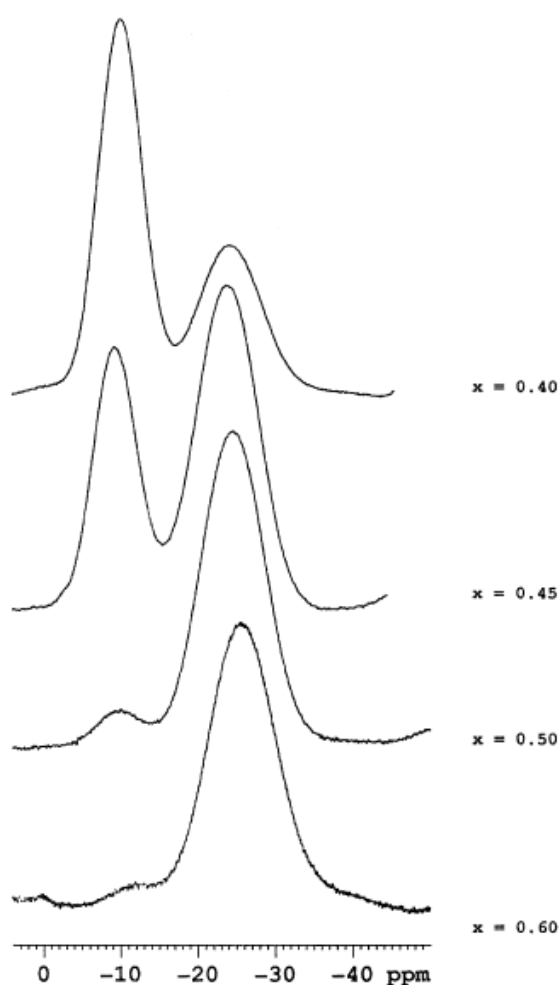
G. Little Flower i współpracownicy [127] badali z kolei wpływ stężenia Cr_2O_3 na lokalną strukturę szkieł na bazie $\text{PbO-Ga}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$. Na zarejestrowanych widmach FT-IR zaobserwowano szereg pasm odpowiadających określonym drganiom wiązań i ugrupowań tworzących więźbę szkła. Intensywność pasma położonego przy 470 cm^{-1} związanego z drganiami jednostek strukturalnych PbO_4 wzrasta wraz ze wzrostem ilości tlenku chromu(III) w matrycy. Ponadto wykazano, że wprowadzenie Cr_2O_3 w niewielkim stężeniu do badanego układu, przyczynia się do obniżenia intensywności pasm związanych z drganiami wiązań P=O , P-O-P , a także ugrupowań PO_4^{3-} oraz GaO_4 . Natomiast wysoka zawartość Cr_2O_3 prowadzi do wzrostu intensywności obserwowanych pasm (Rys. 26). Również analiza widm Ramana układów na bazie $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-PbO-Fe}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ potwierdziła wpływ tlenku chromu(III) na strukturę szkieł ołowiowo-fosforanowych [132].



Rys. 27. Widma Ramana dla szkieł ołowiowo-fosforanowych w zależności od stężenia modyfikatora In_2O_3 [140].

Natomiast G. S. Baskaran i współpracownicy [140] badali wpływ In_2O_3 na właściwości strukturalne szkieł ołowiowo-fosforanowych. Na widmach Ramana dla układów na bazie $\text{PbO-P}_2\text{O}_5\text{-As}_2\text{O}_3\text{-In}_2\text{O}_3$ zaobserwowano, że pasma w zakresie $1040\text{-}1070\text{ cm}^{-1}$ odpowiadają drganiom ugrupowań PO_2 , podczas gdy pasma pomiędzy $700\text{ a }730\text{ cm}^{-1}$ związane są z drganiami wiązania P-O-P . Warto zauważyć, że dwa słabsze pasma położone przy 110 cm^{-1} oraz w zakresie $250\text{-}350\text{ cm}^{-1}$ przypisywane są drganiom wiązania Pb-O oraz drganiom ugrupowań PbO_4 (Rys. 27). Dodatkowo wzrost stężenia In_2O_3 przyczynia się do zwiększenia intensywności pasm związanych z drganiami jednostek strukturalnych PbO_4 .

Z drugiej strony na widmach Ramana dla szkieł ołowiowo-fosforanowych zaobserwowano dodatkowe pasma wraz ze wzrostem stężenia WO_3 w układzie. Zwiększenie ilości modyfikatora powyżej 3 %mol w składzie szkła powoduje pojawienie się na widmach pasm odpowiadających rozciągającym drganiom wiązania W-O , związanego z oktaedrycznymi ugrupowaniami WO_6 oraz pasm przypisywanych rozciągającym drganiom wiązania W-O^\cdot . Ponadto dla układów powyżej 20 %mol tlenku wolframu(VI) na widmach widoczne jest pasmo odpowiadające rozciągającym drganiom W=O [141].



Rys. 28. Widma ^{31}P MAS NMR dla szkieł na bazie $(\text{PbO})_{1-x}(\text{P}_2\text{O}_5)_x$ [142].

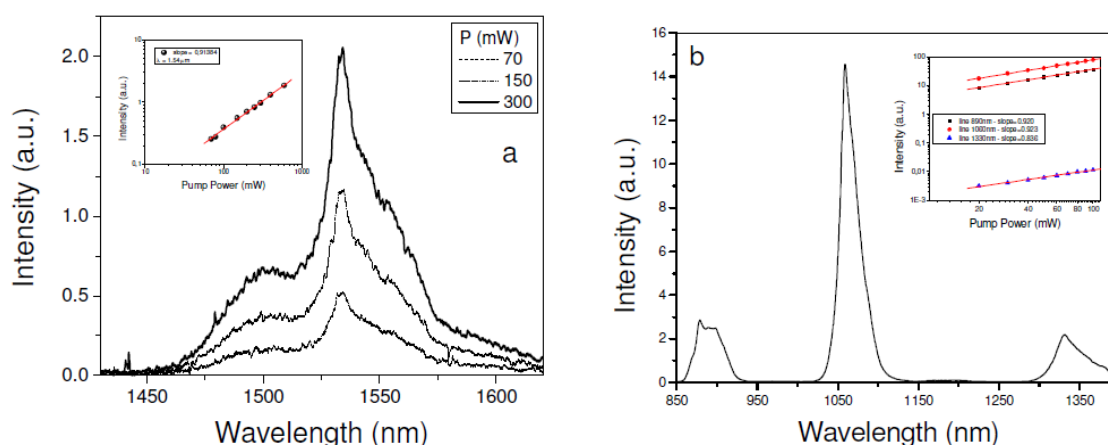
W badaniach budowy wewnętrznej szkieł ołowiowo-fosforanowych stosuje się także jądrowy rezonans magnetyczny ^{31}P NMR [8, 143]. Na rysunku 28 przedstawiono widma ^{31}P MAS NMR dla szkieł na bazie $(\text{PbO})_{1-x}(\text{P}_2\text{O}_5)_x$ (gdzie $0,4 \leq x \leq 0,6$). Zaobserwowano dwa izotropowe piki, których maksimum położone jest przy -10 ppm oraz -24 ppm. Otrzymane wyniki wskazują jednoznacznie na istnienie dwóch różnych typów ugrupowań tetraedrycznych w matrycach szklistych. Pasmo położone przy -10 ppm odpowiada jednostkom Q^2 , które połączone są z kationami Pb^{2+} wiązaniem jonowym. Natomiast pik o maksimum -24 ppm przypisywany jest tetraedrycznym ugrupowaniom fosforanowym Q^2 , połączonym ze znajdującymi się w sieci jonami Pb^{2+} wiązaniem kowalencyjnym. Dodatkowo zwiększenie ilości tlenku ołowiu(II) w układzie przyczynia się do wzrostu intensywności pasma przy -10 ppm oraz jednoczesnego spadku intensywności pasma przy -24 ppm. Warto zaznaczyć, że wzrost intensywności

pasma związanego z jednostkami strukturalnymi połączonymi z kationami Pb^{2+} wiązaniem jonowym wraz ze wzrostem stężenia PbO w układzie fosforanowym, przypisywany jest zwiększonej roli PbO jako modyfikatora matrycy. W związku z powyższym tlenek ołowiu(II), w zależności od składu chemicznego szkła fosforanowego, może stanowić zarówno tlenek szkłotwórczy jak i modyfikujący [142]. W swoich badaniach G. Gongyi analizował widma ^{31}P MAS NMR zarejestrowane dla różnych szkieł ołowiowo-fosforanowych. W przypadku układu na bazie $\text{PbO-BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ na widmie obecny jest intensywny izotropowy pik położony przy -4,76 ppm. Natomiast na widmie szkła $\text{PbO-In}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ izotropowy pik zaobserwowano przy -3,77 ppm. Niemniej jednak zarówno dla próbki z tlenkiem baru jak i tlenkiem indy wartość przesunięcia chemicznego jest ujemna, a dokładnie bliska zeru. Ze względu na stosunkowo duży promień jonowy Pb^{2+} , Ba^{2+} i In^{3+} wokół tych jonów występuje małe natężenie pola elektrostatycznego, w konsekwencji przyczyniając się do niskiego efektu ekranowania atomów fosforu w sieci szkła. Ponadto obecność intensywnych pików izotropowych przy -3,77 i -4,76 ppm związana jest z tworzeniem się wiązań P-O-Al oraz P-O-Pb w matrycy szklistej [144].

2.2.2. Właściwości spektroskopowe szkieł na bazie PbO-P₂O₅

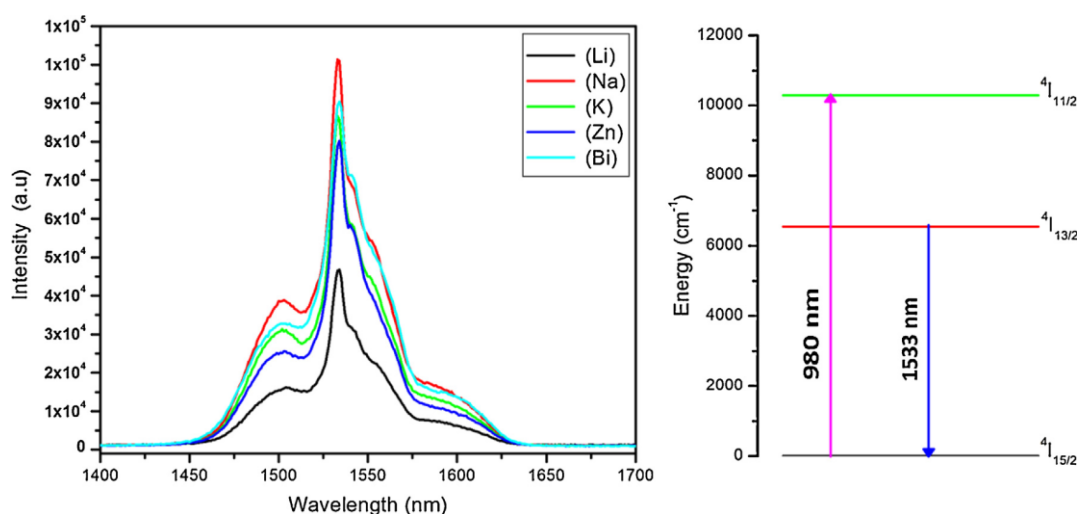
Z doniesień literaturowych wynika, że szkła fosforanowe modyfikowane tlenkiem ołowiu są rzadziej wykorzystywane w technologii optycznej [145-147]. Z punktu widzenia właściwości spektroskopowych szkieł znaczącą wielkością jest energia fononowa matrycy. Relatywnie wysokie drgania własne matrycy szklistej powodują wygaszanie luminescencji jonów lantanowców, a co za tym idzie pogorszenie właściwości optycznych takich układów. Energia fononowa matrycy fosforanowej (powyżej 1100 cm⁻¹) jest stosunkowo wysoka w porównaniu do energii innych szkieł tlenkowych [148, 149]. Dodanie tlenku ołowiu(II) do matrycy szkieł powoduje obniżenie energii fononowej, co w konsekwencji korzystnie wpływa na właściwości układów fosforanowych.

Szkła ołowiowo-fosforanowe domieszkowane jonami lantanowców badane są przede wszystkim ze względu na charakterystyczną luminescencję w zakresie bliskiej podczerwieni [150]. T. B. Brito i współpracownicy [151] zarejestrowali widma luminescencji w zakresie bliskiej podczerwieni dla ołowiowo-indowo-fosforanowych układów pojedynczo domieszkowanych jonami Er³⁺ oraz Nd³⁺. Zaobserwowano, że w przypadku szkieł zawierających jony erbu na widmie obecne jest charakterystyczne pasmo przypisywane przejściu z poziomu ⁴I_{13/2} na poziom ⁴I_{15/2} (1540 nm). Z drugiej strony dla układów domieszkowanych jonami Nd³⁺ potwierdzono podczerwoną emisję przy długości fali 890, 1060 i 1330 nm (Rys. 29).



Rys. 29. Widma emisji w podczerwieni dla szkieł ołowiowo-indowo-fosforanowych domieszkowanych jonami a) Er³⁺ b) Nd³⁺ [151].

S. Babu i współpracownicy [152] udowodnili ponadto znaczący wpływ modyfikatorów tlenkowych na właściwości szkieł ołowiowo-fosforanowych. Na podstawie zarejestrowanych widm emisji wykazano, że zarówno intensywność jak i efektywna szerokość pasma ($\Delta\nu$) odpowiadającego emisji 1533 nm ($^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$) silnie zależą od zastosowanego modyfikatora w układzie. Wartość $\Delta\nu$ maleje wraz ze zmianą składu szkła w kierunku $\text{Li}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_2\text{O} \rightarrow \text{K}_2\text{O} \rightarrow \text{ZnO} \rightarrow \text{Bi}_2\text{O}_3$. Ponadto stwierdzono, że emisja przy 1,5 μm jest najbardziej intensywna dla próbki z modyfikatorem Na_2O , a najsłabsza dla układu z Li_2O (Rys. 30).



Rys. 30. Widmo emisji jonów Er^{3+} w fluorkowych szklach fosforanowych (po lewej).
Diagram poziomów energetycznych jonów Er^{3+} (po prawej) [152].

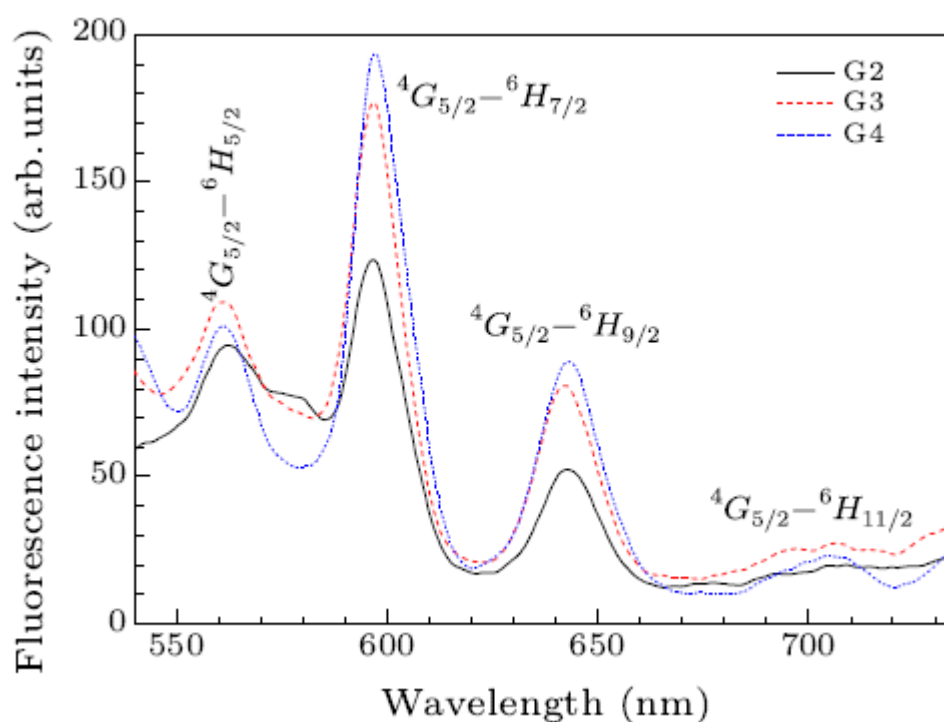
W przypadku układów ołowiowo-fosforanowych domieszkowanych jonami Nd^{3+} na widmach w zakresie bliskiej podczerwieni zaobserwowano natomiast silną luminescencję przy 1,06 μm oraz 1,32 μm . Ponadto wykazano, że intensywność głównego pasma emisyjnego odpowiadającego przejściu $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ jonów Nd^{3+} maleje w kierunku zmiany modyfikatora $\text{Li} \rightarrow \text{Bi} \rightarrow \text{Na} \rightarrow \text{K} \rightarrow \text{Zn}$ w matrycy. Obserwowana zależność wynika ze zmian najbliższego otoczenia wokół jonów neodymu w układzie szklistym [153].

Wpływ stężenia domieszki optycznie aktywnej (Yb_2O_3) na właściwości spektroskopowe szkieł ołowiowo-fosforanowych badali A. Pinheiro i współpracownicy [154]. Na zarejestrowanych widmach emisji w zakresie bliskiej podczerwieni można zaobserwować szerokie pasmo w zakresie 950-1100 nm, które odpowiada przejściu $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$ jonów Yb^{3+} w matrycy. Potwierdzono, że wzrost stężenia domieszki

optycznie aktywnej przyczynia się do zmiany intensywności dwóch widocznych na widmie emisyjnym maksimów. Także dla szkielek na bazie $P_2O_5-PbO-K_2O-Al_2O_3-Yb_2O_3$ potwierdzono, że wraz ze wzrostem ilości domieszki optycznie aktywnej (Yb^{3+}) intensywność pasm emisji w zakresie bliskiej podczerwieni wzrasta [155]. Wpływ stężenia jonów Nd^{3+} na właściwości optyczne szkielek ołowiowo-fosforanowych potwierdzili A. Novais i współpracownicy [156]. Na zarejestrowanych widmach emisji zaobserwowano trzy pasma położone przy 890, 1054 oraz 1330 nm. Pasma związane z przejściem $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ jonów Nd^{3+} charakteryzowało się największą intensywnością. Dodatkowo stwierdzono, że zmiana ilości Nd_2O_3 w układzie znacząco wpływa na intensywność emisji przy 890 nm, odpowiadającej przejściu $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ jonów Nd^{3+} .

Jak dotąd niewiele badań dotyczyło luminescencji jonów Ln^{3+} w szkielek ołowiowo-fosforanowych w zakresie światła widzialnego [124, 126, 131, 157, 158]. S. Mitra i S. Jana [145] zarejestrowali widmo emisji w zakresie widzialnym dla szkielek na bazie $PbO-P_2O_5-Pr_2O_3$ przy wzbudzeniu falą o długości 445 nm. Na widmie zaobserwowano pasma odpowiadające przejściom z poziomów wzbudzonych 3P_0 , 3P_1 oraz 1D_2 na niżej leżące poziomy jonów Pr^{3+} . Intensywne pasma emisyjne w zakresie niebieskim, pomarańczowym i czerwonym związane są z następującymi przejściami: $^3P_0 \rightarrow ^3H_4$ (484,6 nm), $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$ (599,5 nm) oraz $^3P_0 \rightarrow ^3H_6$ (608,3 nm).

M. Sobczyk i współpracownicy [146] badali szkielek na bazie $PbO-P_2O_5$ domieszkowane jonami samaru. Na zarejestrowanych widmach emisji zaobserwowano intensywne pasmo położone przy 595 nm odpowiadające przejściu $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{7/2}$ jonów Sm^{3+} . Pozostałe pasma związane są z przejściami z poziomu wzbudzonego 4G_5 na niżej leżące poziomy $^6H_{5/2}$, $^6H_{9/2}$ oraz $^6H_{11/2}$. Podobne widma emisyjne zarejestrowano dla układów $P_2O_5-PbO-Nb_2O_5$. Niezależnie od stężenia jonów domieszki optycznie aktywnej wykazano, że szkielek w wyniku wzbudzenia falą o długości 476 nm charakteryzują się silną pomarańczową emisją [131]. Ponadto R. J. Amjad i współpracownicy [159] udowodnili, że wraz ze wzrostem stężenia jonów Sm^{3+} wzrasta intensywność pasm odpowiadających przejściom $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{7/2}$ oraz $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{9/2}$ (Rys. 31). Podobną zależność wykazano dla fluorkowych szkielek ołowiowo-fosforanowych aktywowanych jonami Sm^{3+} , w składzie których zamiast PbO zastosowano PbF_2 [124].

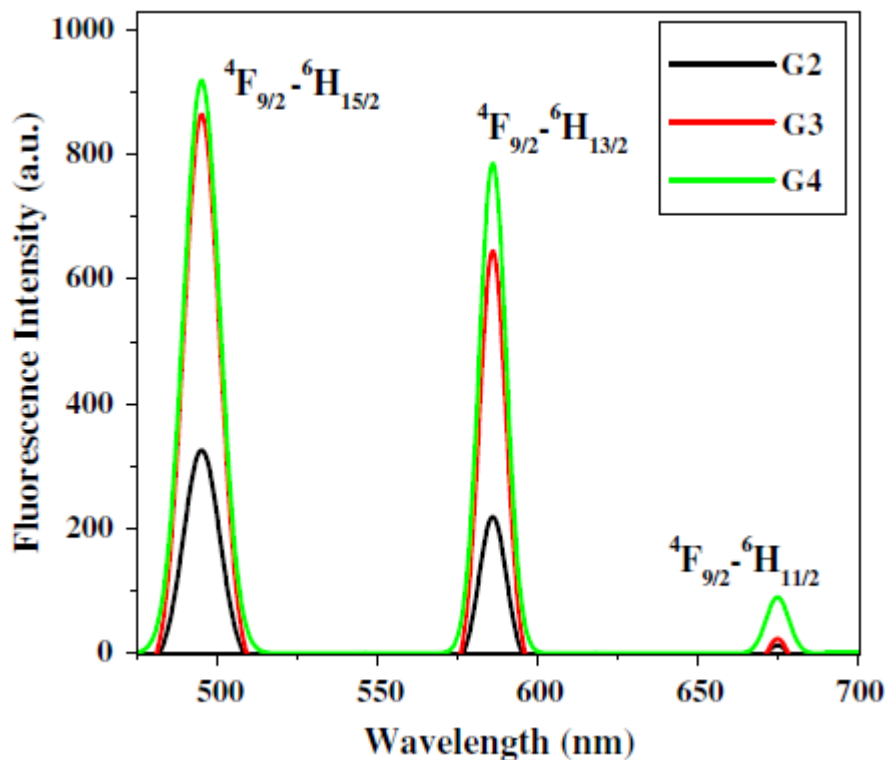


Rys. 31. Widma emisji dla szkieł na bazie P_2O_5 -PbO-ZnO w funkcji zmiany stężenia jonów Sm^{3+} [159].

Z drugiej strony na podstawie badań właściwości luminescencyjnych złożonych szkieł ołowiowo-bizmutowo-boranowo-fosforanowych zawierających jony Sm^{3+} wykazano, że zmiana stosunku stężenia modyfikatorów PbO i Bi_2O_3 znacząco wpływa na intensywność emisji. Na zarejestrowanych widmach luminescencji zaobserwowano spadek intensywności pasm związanych z przejściami $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_J$ ($J = 5, 7, 9$) jonów samaru wraz z malejącą ilością PbO w matrycy [160].

Natomiast szkła na bazie P_2O_5 -PbO-ZnO- Dy_2O_3 wzbudzono falą o długości 390 nm. Na zarejestrowanych widmach luminescencji zaobserwowano charakterystyczne pasma odpowiadające następującym przejściom: $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{15/2}$ (475 nm), $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$ (586 nm) oraz $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{11/2}$ (675 nm). Wraz ze wzrostem stężenia jonów Dy^{3+} w układzie następuje wzrost intensywności obecnych na widmie pasm (Rys. 32) [161]. M. Vijayakumar i K. Marimuthu badając wpływ stężenia jonów dysprozu na właściwości szkieł B_2O_3 - P_2O_5 - Al_2O_3 -PbO-ZnF₂- Bi_2O_3 wykazali, że w zależności od stężenia jonów Dy^{3+} możliwe jest generowanie światła białego [126]. N. Kiran [123] wykazał, że wraz ze wzrostem stężenia trójwartościowych jonów Eu^{3+} w układach

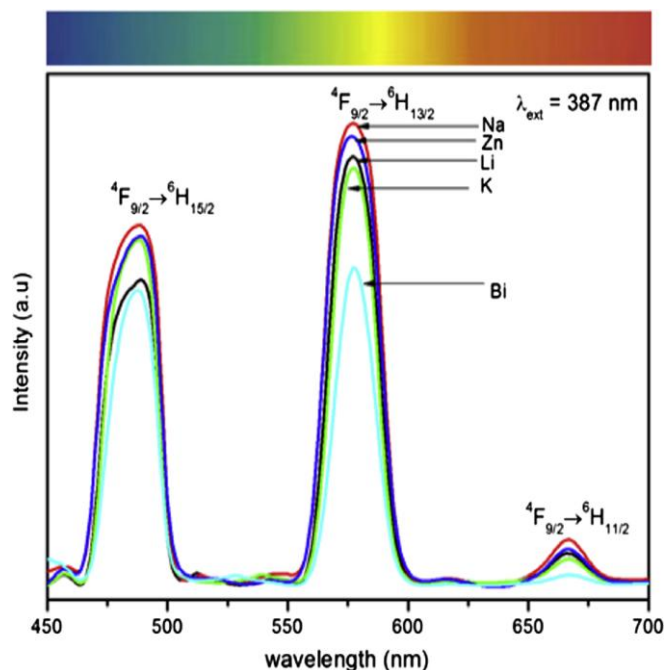
ołowiowo-boranowo-fosforanowych intensywność charakterystycznych pasm emisji przypisywanych przejściom $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ oraz $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ również wzrasta.



Rys. 32. Widma emisji dla szkieł B_2O_3 - P_2O_5 - Al_2O_3 - PbO - ZnF_2 - Bi_2O_3 w funkcji zmiany stężenia jonów Dy^{3+} [161].

Badania szkieł ołowiowo-fosforanowych wykazały, że także zmiana modyfikatora w układach zawierających jony Ho^{3+} przyczynia się do zmian intensywności pasm emisyjnych. Na zarejestrowanych widmach w zakresie 500-675 nm zaobserwowano główne pasmo emisji jonów holmu przy 535 nm związane z przejściem $^5S_2 + ^5F_4 \rightarrow ^5I_8$. Spośród badanych szkieł próbka zawierająca modyfikator Bi_2O_3 charakteryzowała się największą intensywnością, podczas gdy układ z ZnO najmniejszą. Ponadto wykazano, że efektywna szerokość pasma ($\Delta\nu$), która dla szkła z Bi_2O_3 wynosi 20 nm jest następstwem obniżenia energii fononowej matrycy (1130 cm^{-1}), która wywołuje silne oddziaływania pomiędzy układem bizmutowo-ołowiowo-fosforanowym a jonami Ho^{3+} [157]. S. Babu i współpracownicy [158] wykazali, że obecność niektórych modyfikatorów (Li_2O , Na_2O , K_2O , ZnO , Bi_2O_3) w matrycy ołowiowo-fosforanowej wpływa na luminescencję jonów Dy^{3+} . Na rysunku 33 przedstawiono widma emisji zarejestrowane przy wzbudzeniu $\lambda_{exc} = 387\text{ nm}$. Zaobserwowano zmianę intensywności

pasm wraz ze zmianą modyfikatora tlenkowego w układzie. Wyznaczone wartości parametru Y/B wskazują, że szkła z Na₂O charakteryzują się wyższym stopniem kowalencyjności wiązania pomiędzy Dy³⁺ a otaczającymi go ligandami w porównaniu do innych badanych układów.



Rys. 33. Widma emisji dla szkieł ołowiowo-fosforanowych domieszkowanych jonami Dy³⁺ w funkcji zmiany modyfikatora [158].

Dodatkowo dla układów domieszkowanych jonami Dy³⁺ wykazano, że wraz ze wzrostem stężenia tlenku dysprozu czas życia poziomu ⁴F_{9/2} maleje w następującym kierunku 0,1 %mol (712 μs) → 0,5 %mol (707 μs) → 1,0 %mol (471 μs) → 2,0 %mol (320 μs) [122]. Natomiast M. Vijayakumar i współpracownicy [162] potwierdzili wpływ stężenia domieszki aktywnej na wartość czasu życia poziomu ⁴G_{5/2} jonów Sm³⁺. Na podstawie zarejestrowanych krzywych zaniku luminescencji dla fluorkowych szkieł ołowiowo-boranowo-fosforanowych wykazano, że wartość τ_m ulega znacznej redukcji wraz ze zmianą stężenia domieszki optycznie aktywnej w układzie. Dla próbki zawierającej 0,05 %mol Sm₂O₃ czas życia poziomu ⁴G_{5/2} wynosił 2,346 ms, podczas gdy dla szkła z 2 %mol tlenku samaru wartość τ_m zmalała do 1,034 ms. Także Ch. Basavapoornima i C. K. Jayasankar [121] badając wpływ stężenia jonów Sm³⁺ na właściwości optyczne szkieł ołowiowo-fosforanowych wykazali, że wraz ze wzrostem ilości tlenku samaru czas zaniku luminescencji z poziomu wzbudzonego ⁴G_{5/2} ulega skróceniu.

3. Cel i zakres pracy

Celem pracy doktorskiej jest otrzymanie nieorganicznych szkieł ołowiowo-fosforanowych pojedynczo domieszkowanych wybranymi jonami lantanowców, scharakteryzowanie ich lokalnej struktury oraz zbadanie ich właściwości fizykochemicznych i spektroskopowych. W tym celu określony zostanie wpływ składu matrycy szklistej na lokalną strukturę i widzialną luminescencję jonów lantanowców. Ponadto zostanie zbadany wpływ wybranych tlenków modyfikujących i stabilizujących na strukturę i właściwości spektroskopowe szkieł w zakresie bliskiej podczerwieni.

Zakres pracy w szczególności obejmuje:

- syntezę szkieł ołowiowo-fosforanowych,
- zbadanie lokalnej struktury otrzymanych szkieł przy użyciu rentgenowskiej analizy fazowej (XRD), jądrowego rezonansu magnetycznego ^{207}Pb NMR oraz ^{31}P NMR, a także spektroskopii w podczerwieni FT-IR,
- wyznaczenie energii fononowej dla badanych szkieł ołowiowo-fosforanowych na podstawie spektroskopii Ramana oraz widm wzbudzenia jonów europu,
- wykazanie wpływu jakościowej i ilościowej relacji składników matrycy na właściwości termiczne szkieł domieszkowanych jonami Er^{3+} oraz Eu^{3+} ,
- zbadanie właściwości spektroskopowych szkieł ołowiowo-fosforanowych domieszkowanych wybranymi jonami lantanowców w zakresie światła widzialnego i promieniowania w bliskiej podczerwieni,
- określenie właściwości luminescencyjnych jonów lantanowców w szklach ołowiowo-fosforanowych w funkcji zmiany stężenia $\text{PbO}:\text{P}_2\text{O}_5$,
- wykazanie wpływu obecności modyfikatorów/stabilizatorów matrycy szklistej na właściwości luminescencyjne jonów lantanowców w szklach ołowiowo-fosforanowych,
- analizę kinetyki zaniku luminescencji jonów lantanowców w szklach ołowiowo-fosforanowych w funkcji zmian składu chemicznego matrycy szklistej.

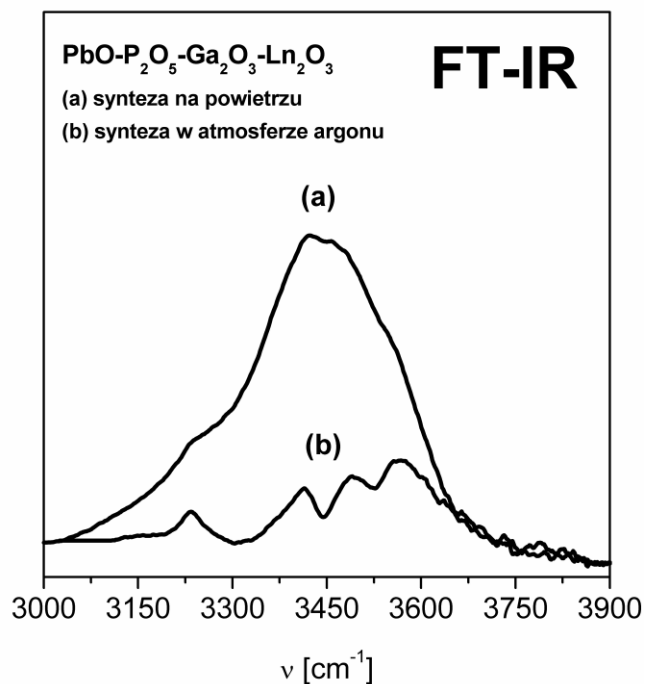
4. Część eksperymentalna

4.1. Synteza szkieł ołowiowo-fosforanowych

W celu otrzymania szkieł ołowiowo-fosforanowych pojedynczo domieszkowanych wybranymi jonami lantanowców wykazujących luminescencję w zakresie widzialnym jak i bliskiej podczerwieni opracowano szczegółową procedurę syntezy. Na podstawie wykonanych eksperymentów dokonano wyboru optymalnych warunków, w tym temperatury topienia, temperatury wylewania oraz temperatury formy odlewniczej. Technologia otrzymywania szkieł ołowiowo-fosforanowych wymaga prowadzenia wszystkich czynności w ochronnej atmosferze gazu obojętnego, ze względu na higroskopijność tlenku fosforu(V). W związku z powyższym układy na bazie $\text{PbO-P}_2\text{O}_5$ syntezowano w specjalnie przygotowanej komorze rękawicowej, w atmosferze argonu. Przed przystąpieniem do syntezy komorę wyposażono w odczynniki chemiczne, wagę oraz niezbędne akcesoria oczyszczone w alkoholu metylowym (szpatułki, moździerz agatowy oraz tygla). Do syntezy szkieł optycznych zastosowano wysokiej czystości tlenkowe oraz fluorkowe materiały wyjściowe. Odważone surowce ucierano w moździerzu agatowym w celu wstępnego ich ujednolicienia. Przygotowane próbki przenoszono do tygla, a następnie do pieca, gdzie były topione w temperaturze 1100°C . Stopioną masę wylewano do podgrzanej mosiężnej formy i studzono do temperatury pokojowej. Otrzymano płytki szkła o grubości około 2 mm.

Obecność grup hydroksylowych w matrycy może niekorzystnie wpływać na właściwości optyczne materiałów szklanych [163, 164]. Częstotliwość drgań grup OH^- występuje w zakresie $2700\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$. W układach o stosunkowo wysokiej energii fononowej, takich jak szkła fosforanowe ($h\nu = 1100\text{ cm}^{-1}$), emisja zachodząca z poziomów wzbudzonych jonów lantanowców jest tłumiona przez grupy OH^- . Jest to niekorzystny proces, który obok niepromienistej relaksacji wielofononowej prowadzi do wygaszania luminescencji w układzie szklistym. Obecność jonów OH^- w matrycy fosforanowej jest związana przede wszystkim z higroskopijnością P_2O_5 oraz wilgocią występującą w atmosferze. Potwierdzeniem tego są badania dla układów o identycznym składzie, których syntezę przeprowadzono na powietrzu. Zastosowanie atmosfery gazu obojętnego pozwoliło na wyeliminowanie grup OH^- z matrycy szklistej, co

potwierdzono za pomocą spektroskopii w podczerwieni FT-IR. Zaobserwowano, że intensywność pasma zarejestrowanego w zakresie $3000\text{--}3800\text{ cm}^{-1}$, związanego z rozciągającymi drganiami grup hydroksylowych jest znacząco niższa dla układu otrzymanego w atmosferze ochronnej, niż dla szkła syntezowanego w atmosferze powietrza (Rys. 34).



Rys. 34. Widmo FT-IR dla szkła ołowiowo-fosforanowego a) syntezowanego na powietrzu, b) syntezowanego w komorze w atmosferze argonu.

Otrzymano tlenkowe układy na bazie $\text{PbO-P}_2\text{O}_5\text{-Ga}_2\text{O}_3$ pojedynczo domieszkowane jonami Eu^{3+} , Dy^{3+} , Tb^{3+} , Er^{3+} oraz Pr^{3+} . Wprowadzony do matrycy tlenek galu (Ga_2O_3) pełni rolę stabilizatora szkła. W Tabeli 2 zaprezentowano wybrane składy chemiczne otrzymanych tlenkowych szkieł ołowiowo-fosforanowych.

Tabela 2. Składy chemiczne szkieł ołowiowo-fosforanowych pojedynczo domieszkowanych jonami Eu^{3+} , Dy^{3+} , Tb^{3+} oraz Er^{3+} .

L.p	Skład chemiczny szkła [%mol]
1	$45\text{PbO-}45\text{P}_2\text{O}_5\text{-}9,5\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-}0,5\text{Eu}_2\text{O}_3$
2	$45\text{PbO-}45\text{P}_2\text{O}_5\text{-}9,5\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-}0,5\text{Dy}_2\text{O}_3$
3	$45\text{PbO-}45\text{P}_2\text{O}_5\text{-}9,5\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-}0,5\text{Tb}_2\text{O}_3$
4	$45\text{PbO-}45\text{P}_2\text{O}_5\text{-}9,5\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-}0,5\text{Er}_2\text{O}_3$

Otrzymano w pełni amorficzne oraz transparentne układy na bazie $\text{PbO-P}_2\text{O}_5\text{-Ga}_2\text{O}_3$ domieszkowane jonami Eu^{3+} , Dy^{3+} oraz Tb^{3+} . Natomiast w przypadku szkieł zawierających jony Er^{3+} stwierdzono obecność fazy krystalicznej. Dla wszystkich układów zbadano właściwości spektroskopowe ze szczególnym uwzględnieniem właściwości emisyjnych oraz analizy kinetyki zaniku luminescencji.

Zbadano również wpływ składu matrycy fosforanowej na właściwości optyczne wybranych jonów lantanowców. W tym celu przeprowadzono syntezę szkieł ołowiowo-fosforanowych, w których zmieniano stosunek molowy $\text{PbO:P}_2\text{O}_5$. Składy chemiczne tak zmodyfikowanych układów przedstawiono w Tabeli 3.

Tabela 3. Składy chemiczne szkieł ołowiowo-fosforanowych w zależności od stosunku molowego $\text{PbO:P}_2\text{O}_5$.

Skład chemiczny szkła [%mol]				Stosunek $\text{PbO:P}_2\text{O}_5$
PbO	P ₂ O ₅	Ga ₂ O ₃	Eu ₂ O ₃	
15	75	9	1	1:5
22,5	67,5	9	1	1:3
30	60	9	1	1:2
45	45	9	1	1:1
60	30	9	1	2:1
67,5	22,5	9	1	3:1
75	15	9	1	5:1

Dla wybranych układów ołowiowo-fosforanowych zbadano wpływ modyfikatorów tlenkowych M_2O_3 na właściwości termiczne, strukturalne oraz optyczne szkieł domieszkowanych jonami Er^{3+} . Jedynie w przypadku układu bez modyfikatora tlenkowego otrzymano w pełni amorficzne i transparentne szkło. Natomiast próbki z modyfikatorami M_2O_3 ($\text{M} = \text{Ga}, \text{Al}$) okazały się częściowo krystaliczne. Wykonane badania strukturalne potwierdziły obecność fazy krystalicznej. Składy otrzymanych szkieł z wybranymi modyfikatorami M_2O_3 zamieszczono w Tabeli 4.

Tabela 4. Składy chemiczne szkieł ołowiowo-fosforanowych domieszkowanych jonami erbu z modyfikatorami tlenkowymi M_2O_3 .

Skład chemiczny szkła [%mol]				
PbO	P ₂ O ₅	Al ₂ O ₃	Ga ₂ O ₃	Er ₂ O ₃
49,5	49,5	-	-	1
45	45	9	-	1
45	45	-	9	1

Jak wspomniano w części literaturowej wprowadzenie do tlenkowego układu fosforanowego fluorku ołowiu(II) znacząco wpływa na zwiększenie udziału przejść promienistych z poziomów wzbudzonych jonów Ln^{3+} . W związku z powyższym otrzymano szkła ołowiowo-fosforanowe, w których częściowo lub całkowicie zastąpiono tlenek PbO przez fluorek PbF₂. W Tabeli 5 podano wybrane składy szkieł tlenkowo-fluorkowych.

Tabela 5. Składy chemiczne tlenkowo-fluorkowych szkieł ołowiowo-fosforanowych:

a) szkła domieszkowane jonami Er^{3+} ,

Skład chemiczny szkła [%mol]				
PbO	PbF ₂	P ₂ O ₅	Ga ₂ O ₃	Er ₂ O ₃
45	-	45	9	1
36	9	45	9	1
27	18	45	9	1
9	36	45	9	1
-	45	45	9	1

b) szkła domieszkowane jonami Eu^{3+} .

Skład chemiczny szkła [%mol]				
PbO	PbF ₂	P ₂ O ₅	Ga ₂ O ₃	Eu ₂ O ₃
45	-	45	9	1
36	9	45	9	1
27	18	45	9	1
9	36	45	9	1
-	45	45	9	1

Ostatnim etapem pracy była synteza szkieł ołowiowo-fosforanowych pojedynczo domieszkowanych jonami Pr^{3+} . Otrzymano amorficzne, transparentne próbki, dla których określono właściwości luminescencyjne w zakresie bliskiej podczerwieni. Wybrane składy chemiczne szkieł zamieszczono w Tabeli 6.

Tabela 6. Składy chemiczne szkieł ołowiowo-fosforanowych w zależności od stężenia molowego jonów Pr^{3+} w matrycy.

Skład chemiczny szkła [%mol]			
PbO	P ₂ O ₅	Ga ₂ O ₃	Pr ₂ O ₃
45	45	9,9	0,1
45	45	9,5	0,5
45	45	9	1
45	45	7,5	2,5

4.2. Metody badawcze

W celu określenia lokalnej struktury, próbki szkieł ołowiowo-fosforanowych zbadano za pomocą rentgenowskiej analizy fazowej (XRD), jądrowego rezonansu magnetycznego ^{207}Pb NMR oraz ^{31}P NMR, spektroskopii w podczerwieni FT-IR, a także spektroskopii Ramana. Rentgenowską analizę strukturalną przeprowadzono za pomocą dyfraktometru INEL CPS-120, z monochromatycznym promieniowaniem $\text{CuK}_{\alpha 1}$ o długości fali 1,54056 Å dla próbek płaskich nie przekraczających wymiarów 10 x 10 x 1 mm. Widma NMR, FT-IR oraz Ramana zostały zarejestrowane przy użyciu odpowiednich spektrometrów firmy Bruker. Badania termiczne obejmujące wyznaczenie temperatur charakterystycznych dla układów ołowiowo-fosforanowych przeprowadzono przy użyciu różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC). Do ich wyznaczenia został zastosowany kalorymetr Perkin Elmer DSC-7. Grzanie próbek odbywało się z prędkością 10°C/min, w ochronnej atmosferze helu.

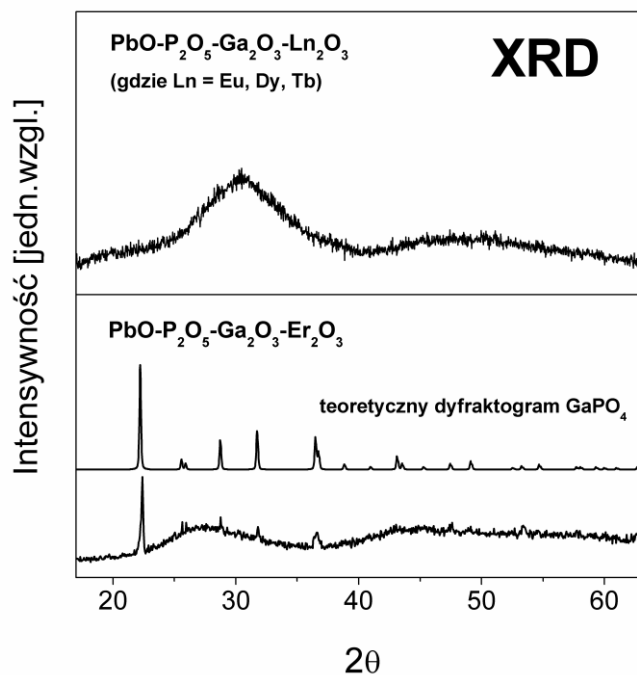
Pomiary optyczne przeprowadzono przy użyciu spektrofluorymetru PTI QuantaMaster QM40, sprzężonego z impulsowym, optycznym oscylatorem parametrycznym (OPO), wzbudzonym laserem Nd:YAG (Opotek Opolette 355 LD). Widma luminescencji w zakresie widzialnym zarejestrowane zostały przy użyciu detektora UVVIS PMT (R928), natomiast widma luminescencji w zakresie bliskiej podczerwieni zarejestrowano przy użyciu detektora Hamamatsu H10330B-75 sterowanego przez komputer. Krzywe zaniku luminescencji zostały zarejestrowane z dokładnością do ± 1 mikrosekundy. Wszystkie pomiary prowadzono w temperaturze pokojowej.

5. Analiza wyników badań własnych i ich dyskusja

5.1. Wybrane właściwości fizykochemiczne szkieł ołowiowo-fosforanowych

5.1.1. Charakterystyka lokalnej struktury szkieł ołowiowo-fosforanowych

Szkła będące układami o strukturze bezpostaciowej (amorficznej) charakteryzują się brakiem uporządkowania dalekiego zasięgu. Ich struktura składa się z wielościanów koordynacyjnych podobnych do występujących w związkach krystalicznych o zbliżonym składzie, które wyznaczają obszary uporządkowania bliskiego zasięgu w układzie szklistym. Zatem badania strukturalne dotyczące szkieł prowadzone są w celu określenia lokalnej struktury bliskiego zasięgu. W tym ujęciu scharakteryzowano strukturę otrzymanych szkieł ołowiowo-fosforanowych za pomocą rentgenowskiej analizy fazowej (XRD), jądrowego rezonansu magnetycznego ^{207}Pb NMR oraz ^{31}P NMR, a także spektroskopii w podczerwieni FT-IR. Określono ponadto energię fononową matrycy dla badanych szkieł ołowiowo-fosforanowych na podstawie spektroskopii Ramana oraz widm wzbudzenia układów domieszkowanych jonami europu.

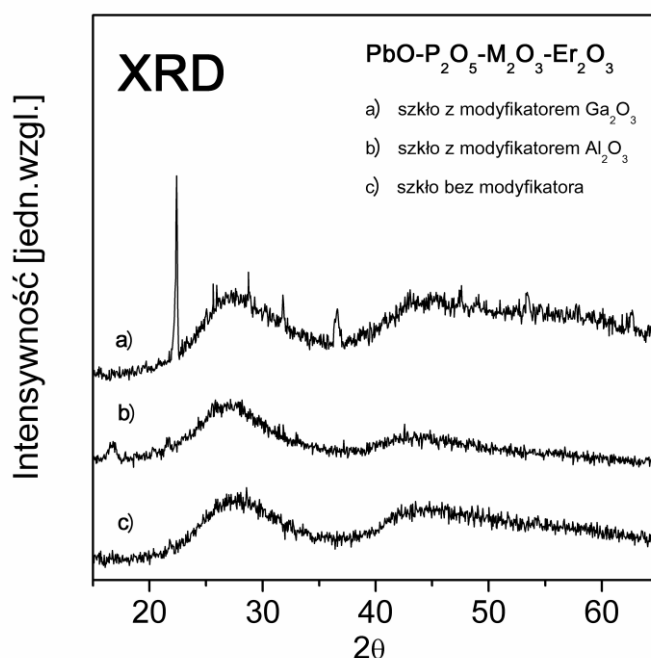


Rys. 35. Dyfraktogramy XRD dla szkieł ołowiowo-fosforanowych.

Na podstawie rentgenowskiej analizy fazowej wykazano, że układy domieszkowane jonami Eu^{3+} , Dy^{3+} oraz Tb^{3+} charakteryzują się amorficzną budową, natomiast szkła na bazie $\text{PbO-P}_2\text{O}_5\text{-Ga}_2\text{O}_3$, w których domieszkę optyczną stanowiły jony Er^{3+} , mają budowę częściowo krystaliczną. Dyfraktogram otrzymany dla szkła ołowiowo-fosforanowego zawierającego jony Eu^{3+} charakteryzował się dwoma szerokimi pasmami, typowymi dla układów amorficznych. Podobny rezultat uzyskano w przypadku szkieł domieszkowanych jonami dysprozu oraz terbu (Rys. 35). Natomiast odmienny dyfraktogram rentgenowski otrzymano dla układu zawierającego jony erbu. Dyfraktogram cechował się typowymi dla fazy szklistej szerokimi pasmami, jednak zarejestrowano również wąskie linie dyfrakcyjne związane z obecnością fazy lub kilku faz krystalicznych w amorficznej matrycy. Taki charakter dyfraktogramu jednoznacznie wskazuje na dwufazowy układ typu faza amorficzna – faza krystaliczna. Porównując otrzymany dyfraktogram z dyfraktogramami teoretycznymi, na podstawie wąskich linii dyfrakcyjnych zidentyfikowano, że w matrycy obecna jest faza krystaliczna GaPO_4 . Uzyskane wyniki są w dobrej zgodności z eksperymentalnymi rezultatami otrzymanymi dla próbek o składzie $30\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-}20\text{PbO-}50\text{P}_2\text{O}_5$ (stężenia wyrażone w % mol), w których fazę krystaliczną zidentyfikowano również jako GaPO_4 [165, 166]. Podobne zjawisko obserwowano dla szkieł ołowiowo-boranowych, które domieszkowane jonami Ln^{3+} były w pełni amorficzne, z wyjątkiem układu, w którym domieszkę aktywną stanowiły trójwartościowe jony Er^{3+} [167]. Na podstawie wyników uzyskanych we wcześniejszych badaniach szkieł na bazie $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$ można wnioskować, że dodanie do układu tlenku Er_2O_3 zwiększa skłonność szkła do krystalizacji. Jak wynika z badań termicznych, w których porównywano szkło krzemianowe domieszkowane jonami Er^{3+} z układem krzemianowym pozbawionym jonów tego lantanowca, można potwierdzić hipotezę odnoszącą się do właściwości erbu jako czynnika sprzyjającego krystalizacji matrycy. Badania przy użyciu skaningowej kalorymetrii różnicowej (DSC) pokazały, że wraz ze wzrostem stężenia jonów Er^{3+} następuje obniżenie temperatury krystalizacji. Wartość tej temperatury dla szkła domieszkowanego jonami Er^{3+} jest niższa od wartości wyznaczonej dla układu bez domieszki Er_2O_3 [168].

W celu potwierdzenia powyższych wniosków dotyczących tlenku erbu, jako czynnika promującego tworzenie fazy krystalicznej matrycy, zbadano wpływ modyfikatorów tlenkowych M_2O_3 ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}$) na lokalną strukturę szkieł ołowiowo-fosforanowych. W oparciu o dyfraktogramy otrzymane na podstawie rentgenowskiej

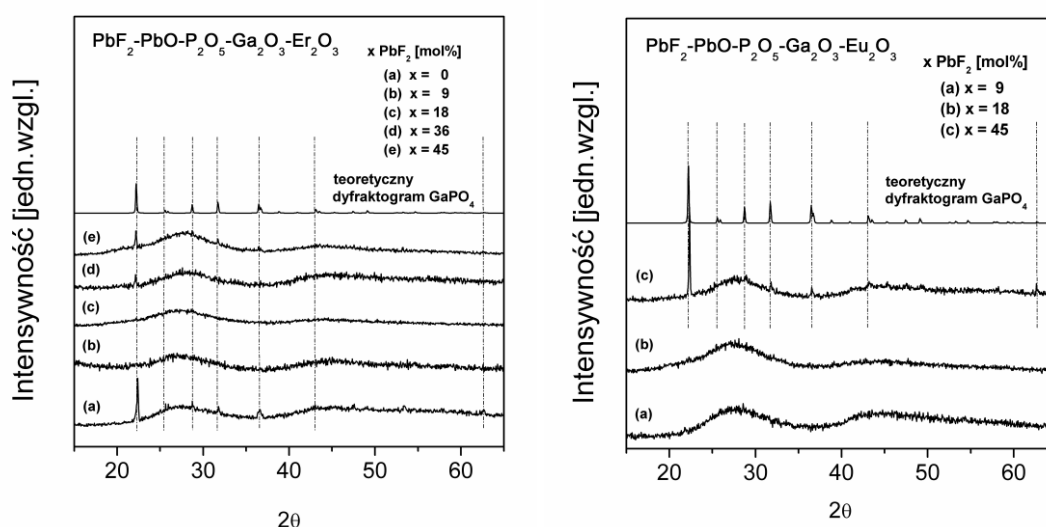
analizy fazowej (XRD) określono amorficzność/krystaliczność badanych szkieł ołowiowo-fosforanowych domieszkowanych jonami Er^{3+} (Rys. 36).



Rys. 36. Dyfraktogramy XRD dla szkieł ołowiowo-fosforanowych z modyfikatorami tlenkowymi M_2O_3 .

Dyfraktogram dla próbki szkła na bazie $\text{PbO-P}_2\text{O}_5$ bez modyfikatora tlenkowego przedstawia dwa charakterystyczne, szerokie pasma o szerokości połówkowej $2\theta > 20$. Otrzymany dyfraktogram wskazuje, że próbki szkieł ołowiowo-fosforanowych bez modyfikatora M_2O_3 są w pełni amorficzne. Natomiast na dyfraktogramach próbek zarówno z modyfikatorem Al_2O_3 jak i Ga_2O_3 zaobserwowano dwa szerokie pasma charakterystyczne dla fazy amorficznej oraz typowe dla fazy krystalicznej wąskie linie dyfrakcyjne. W związku z powyższym można wnioskować, że struktura szkieł z modyfikatorami M_2O_3 (gdzie $\text{M} = \text{Ga}, \text{Al}$) jest częściowo krystaliczna. W oparciu o wcześniejsze wyniki [169] określono, że niezależnie od zastosowanego modyfikatora M_2O_3 , w układzie występują fazy krystaliczne MPO_4 (AlPO_4 lub GaPO_4). Badania dla otrzymanych szkieł fosforanowych pokazują jednoznacznie, że pomimo obecności jonów erbu w matrycy szklistej bez modyfikatora M_2O_3 struktura szkła pozostaje nadal amorficzna. Z tego punktu widzenia można przedstawić hipotezę, że modyfikatory tlenkowe Al_2O_3 oraz Ga_2O_3 mają znaczący wpływ na lokalną strukturę szkieł ołowiowo-fosforanowych.

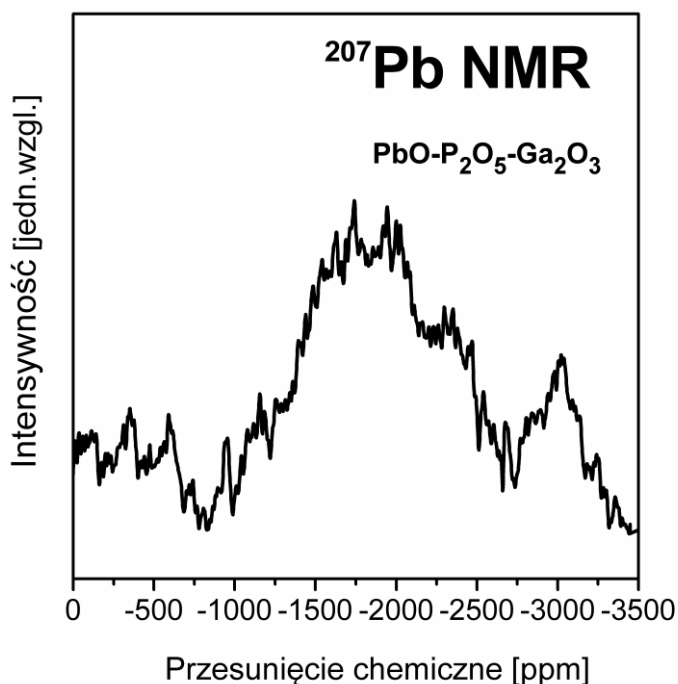
Analizę wpływu modyfikatorów na lokalną strukturę szkieł rozszerzono o badania tlenkowo-fluorkowych układów na bazie $\text{PbF}_2\text{-PbO-P}_2\text{O}_5$. Na rysunku 37 przedstawiono dyfraktogramy dla badanych szkieł ołowiowo-fosforanowych w funkcji stężenia PbF_2 . Uprzednio prowadzone pomiary wykazały, że układ tlenkowy domieszkowany jonami Er^{3+} jest częściowo krystaliczny. Wprowadzenie do matrycy niewielkich ilości fluorku ołowiu(II) (9 i 18 %mol) powoduje zmianę lokalnej struktury na w pełni amorficzną, co potwierdza obecność dwóch szerokich pasm, które są typowe dla fazy amorficznej. Natomiast w przypadku szkieł zawierających wysokie stężenie PbF_2 (36 i 45 %mol) na dyfraktogramach obecne są ponadto wąskie linie dyfrakcyjne. Podobnie jak w przypadku układów tlenkowych, obecną fazę krystaliczną zidentyfikowano jako fazę GaPO_4 . Zmiany obserwowane na dyfraktogramach są w bardzo dobrej korelacji z wynikami badań absorpcyjnych dotyczących przejścia nadczułego $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^2\text{H}_{11/2}$ jonów Er^{3+} w funkcji PbF_2 [170].



Rys. 37. Dyfraktogramy XRD dla tlenkowo-fluorkowych szkieł ołowiowo-fosforanowych domieszkowanych jonami erbu (po lewej), europu (po prawej).

Wpływ fluorkowego modyfikatora PbF_2 zaobserwowano również dla szkieł domieszkowanych jonami Eu^{3+} . W przeciwieństwie do układu zawierającego jony erbu, dyfraktogram zarejestrowany dla szkła tlenkowego na bazie $\text{PbO-P}_2\text{O}_5\text{-Ga}_2\text{O}_3$ domieszkowanego europem wskazywał na amorficzną strukturę. Obecność w układzie niskich stężeń modyfikatora PbF_2 nie zmienia lokalnej struktury szkła zawierającego jony Eu^{3+} . Jednak odmienną sytuację obserwujemy dla zdecydowanie wyższych

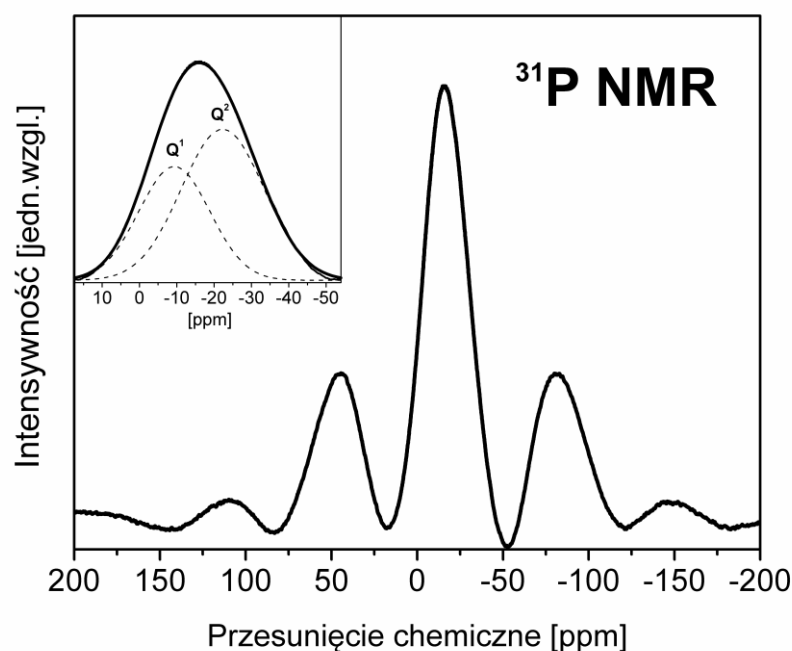
zawartości fluorku ołowiu(II). Dyfraktogram zarejestrowany dla układu z 45 %mol PbF_2 charakteryzuje się dwoma szerokimi pasmami oraz wąskimi liniami dyfrakcyjnymi, a zatem badane szkło to dwufazowy układ typu faza amorficzna – faza krystaliczna, w którym fazę krystaliczną również określono jako fazę GaPO_4 .



Rys. 38. Widmo ^{207}Pb NMR dla szkła ołowiowo-fosforanowego.

Obecność jonów Pb^{2+} w matrycy szklistej potwierdzono z wykorzystaniem jądrowego rezonansu magnetycznego ^{207}Pb NMR. Widmo ^{207}Pb NMR (Rys. 38) jednoznacznie wskazuje, że jądra ołowiu są silnie ekranowane, co skutkuje dużym anizotropowym przesunięciem chemicznym. Najwyższą intensywność zarejestrowano dla częstotliwości -1700 ppm, -1960 ppm oraz -3050 ppm. Uzyskane wartości odpowiadają typowym przesunięciom chemicznym dla kationów ołowiu Pb^{2+} o wysokiej liczbie koordynacyjnej oraz dla wiązania Pb-O o charakterze jonowym [171, 172]. Ponadto wyniki uzyskane w badaniach dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego oraz dyfrakcji neutronowej potwierdziły wysoką koordynację tlenu w wielościanie wokół jonów Pb^{2+} w szkłe ołowiowo-fosforanowym [173, 174]. Ciekawym wydaje się fakt, że dwa rezonansowe maksima -1700 ppm oraz -1960 ppm związane z zawartością PbO (45 %mol) w matrycy są dominujące, podczas gdy dodatkowe pasmo przy -3050 ppm jest stosunkowo słabe. Jednak wyniki te pozostają

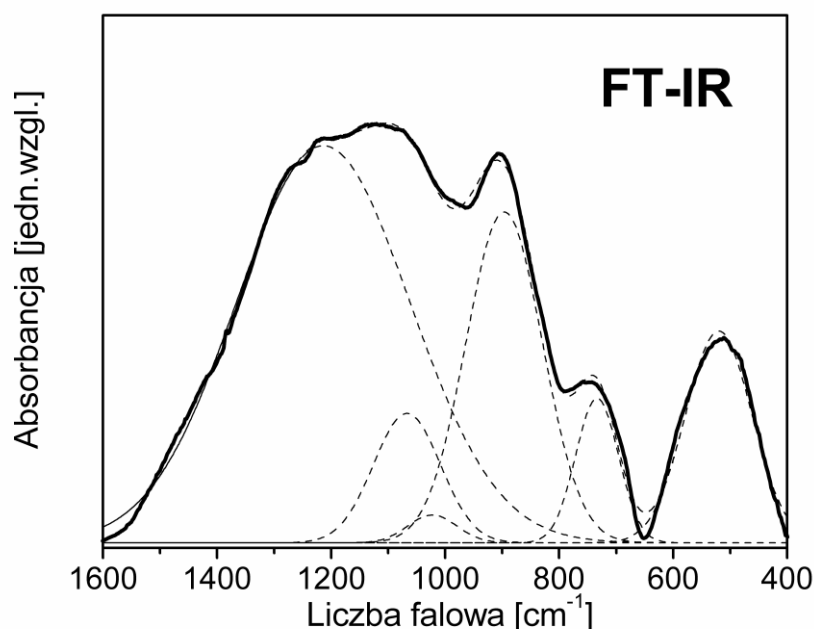
w dobrej korelacji z rezultatami prac Muñoz i współpracowników [133], którzy badali szkła o różnej zawartości PbO (10-50 %mol). Na podstawie widm ^{207}Pb NMR określono, że częstotliwość -2800 ppm odpowiada zawartości 10 %mol PbO w próbce, a następnie wraz ze wzrostem stężenia tlenku ołowiu widoczne jest przesunięcie maksimum pasma w kierunku większych wartości częstotliwości.



Rys. 39. Widmo ^{31}P NMR dla szkła ołowiowo-fosforanowego.

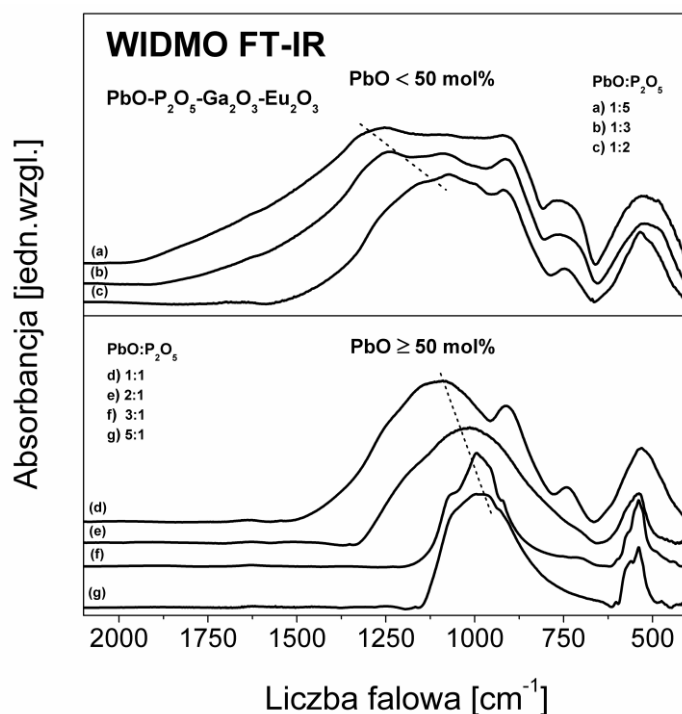
Na widmie ^{31}P NMR (Rys. 39) dla układów na bazie $\text{PbO-P}_2\text{O}_5$ widoczne jest natomiast główne szerokie pasmo rezonansowe wraz z bocznymi pasmami. Z literatury wiadomo, że w zależności od występującego w układzie modyfikatora, widmo ^{31}P NMR charakteryzuje się obecnością jednego rezonansowego pasma lub dwóch dobrze rozdzielonych pasm zlokalizowanych przy około -10 ppm i -22 ppm [175, 176]. Z drugiej strony obserwuje się dwa częściowo pokrywające się izotropowe pasma rezonansowe przy częstotliwości -10 ppm oraz -22 ppm, które odpowiadają jednostkom Q^1 oraz Q^2 . Wiązba szkła fosforanowego zbudowana jest z połączonych narożami wielościanów koordynacyjnych PO_4 , które klasyfikuje się jako Q^n w zależności od liczby mostkujących atomów tlenu w czworoscianie PO_4 . Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że na widmie ^{31}P NMR szkła ołowiowo-fosforanowego zarejestrowane główne pasmo rezonansowe jest nietypowo poszerzone i asymetryczne. W związku z tym wykonano jego rozdział na składowe. W przypadku

asymetrycznie poszerzonych pasm na widmie ^{31}P NMR, proces ich rozkładu na składowe jest często stosowany w celu weryfikacji jednostek Q^n w szklach fosforanowych [142]. Uzyskane wyniki wskazują jednoznacznie, że główne pasmo złożone jest z dwóch pików: jednego położonego przy -9,3 ppm oraz drugiego, dla którego maksimum wynosi -22,3 ppm. Potwierdza to obecność zarówno jednostek Q^1 jak i Q^2 w badanych szklach ołowiowo-fosforanowych. Względna intensywność dwóch rezonansowych pasm związanych z obecnością jednostek Q^1 i Q^2 w dużym stopniu zależy od stężenia PbO w matrycy [49, 75]. Na ogół obserwowano przesunięcie pasm odpowiadających obu jednostkom (Q^1 i Q^2) w stronę mniejszych częstotliwości wraz ze wzrostem stężenia PbO , co było związane z większym efektem ekranowania kationów Pb^{2+} przez atomy fosforu [133]. Dodatkowo inne badania wskazują, że szerokość spektralna pików zarejestrowanych na widmie ^{31}P NMR wzrasta znacząco wraz z modyfikacją więźby szkła. W konsekwencji zastosowanie procesu rozkładu pasm często nie wystarcza, aby uzyskać pełną informację o względnej liczebności różnych fosforanowych jednostek strukturalnych [142]. W celu uzupełnienia badań oraz potwierdzenia charakteru fosforanowych jednostek strukturalnych obecnych w szklach ołowiowo-fosforanowych zastosowano również metodę spektroskopii w podczerwieni.



Rys. 40. Widmo FT-IR dla szkła ołowiowo-fosforanowego.

Widmo FT-IR badanych szkieł ołowiowo-fosforanowych zarejestrowano w zakresie częstotliwości $400\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$. Pasma zlokalizowane pomiędzy $400\text{--}600\text{ cm}^{-1}$ odpowiada drganiom rozciągającym wiązania Pb-O w strukturze tetragonalnej (PbO_4) oraz drganiom rozciągającym wiązania P-O w matrycy szklistej. Pasma zarejestrowane w zakresie $700\text{--}1250\text{ cm}^{-1}$ związane są natomiast z drganiami rozciągającymi tetraedrycznych ugrupowań fosforanowych. Dotychczasowe wyniki badań szkieł fluorkowo-fosforanowych pokazują, że pasmo w zakresie $950\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$ należy przypisywać symetrycznym i asymetrycznym drganiom rozciągającym jednostek z niemostrującymi (lub terminalnymi) wiązaniami P-O, podczas gdy pasmo położone w zakresie $620\text{--}820\text{ cm}^{-1}$ odpowiada symetrycznym i asymetrycznym drganiom rozciągającym ugrupowań P-O-P [177]. W związku z tym obserwowane na widmie szkieł fluorkowo-fosforanowych pasma z maksimami pomiędzy 957 cm^{-1} a 1103 cm^{-1} mogą być przypisywane odpowiednio: drganiom rozciągającym grup PO_4 w Q^0 , drganiom rozciągającym grup PO_3 w Q^1 , drganiom rozciągającym grup PO_2 w Q^2 , drganiom rozciągającym wiązania P-O w Q^3 . Ponadto słabo widoczne pasma występujące przy około 661 cm^{-1} i 758 cm^{-1} odpowiadają drganiom wiązań mostkujących P-O. Intensywność pasm związanych z drganiami wiązań niemostrujących P-O wzrasta wraz ze wzrostem stężenia P_2O_5 w matrycy [177]. Na widmie FT-IR badanych szkieł ołowiowo-fosforanowych widoczne pasmo leżące w zakresie $900\text{--}1250\text{ cm}^{-1}$ odpowiada symetrycznym i asymetrycznym drganiom rozciągającym, niemostrujących (lub terminalnych) wiązań P-O (Rys. 40). Należy zwrócić uwagę, że pasmo zarejestrowane w zakresie $1200\text{--}1250\text{ cm}^{-1}$ związane jest z asymetrycznymi rozciągającymi drganiami wiązania P-O, które nakładają się na asymetryczne drgania rozciągające grup PO_2 w Q^2 . Intensywne pasmo położone przy około 1100 cm^{-1} związane jest z asymetrycznymi drganiami rozciągającymi wiązania P-O⁻ w jednostkach Q^2 , podczas gdy pasmo zlokalizowane w zakresie $990\text{--}1020\text{ cm}^{-1}$ przypisano symetrycznym drganiom rozciągającym P-O⁻ w Q^1 . Obserwowane pasmo przy 900 cm^{-1} związane jest z asymetrycznymi drganiami rozciągającymi wiązań P-O-P, z kolei pasmo położone przy 735 cm^{-1} przypisano do symetrycznych drgań rozciągających grup P-O-P.

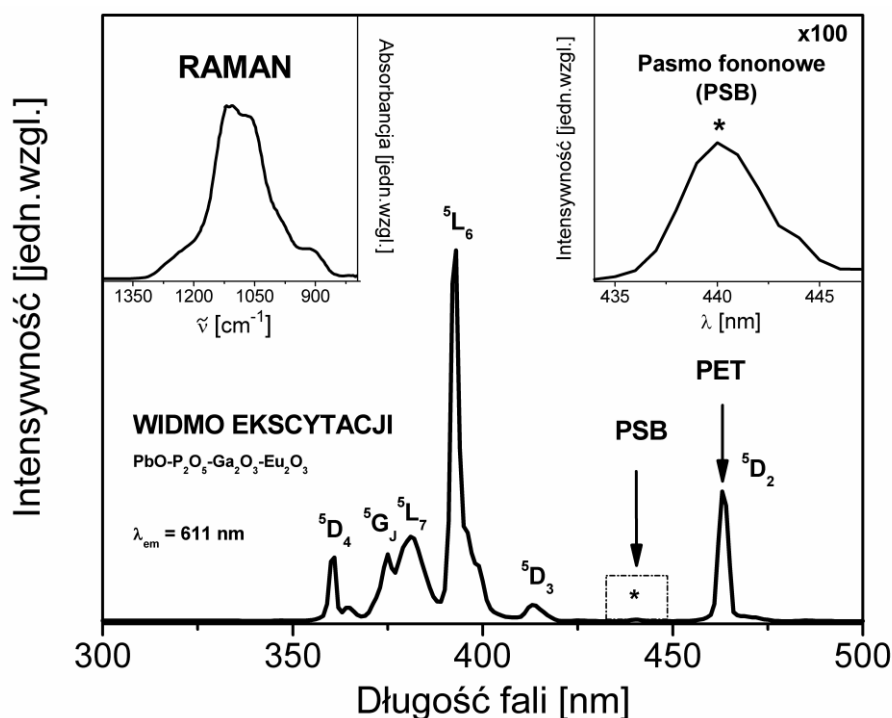


Rys. 41. Widma FT-IR dla szkieł ołowiowo-fosforanowych.

Warto podkreślić, że zakres widma FT-IR dotyczący wszystkich drgań symetrycznych wiązań P–O silnie zależy od stosunku $\text{PbO}:\text{P}_2\text{O}_5$ w matrycy [178]. W związku z powyższym zbadano wpływ składu matrycy ołowiowo-fosforanowej na położenie pasm związanych z drganiami rozciągającymi wiązania P–O w matrycy szklistej. Na zarejestrowanych widmach FT-IR dla szkieł domieszkowanych jonami Eu^{3+} , w których zmieniano stosunek molowy $\text{PbO}:\text{P}_2\text{O}_5$, obserwowano pasma w zakresie częstotliwości $700\text{--}1250\text{ cm}^{-1}$ odpowiadające drganiom rozciągającym tetraedrycznych jednostek fosforanowych (Rys. 41). Jednoznacznie wykazano, że wraz ze wzrostem stężenia PbO w matrycy następuje przesunięcie pasm w kierunku mniejszych częstotliwości.

Metodę spektroskopii Ramana oraz pomiary pasma fononowego wykorzystano w celu określenia energii fononowej matrycy dla badanych szkieł ołowiowo-fosforanowych. Wyznaczenie energii fononowej metodą pomiarów pasma fononowego jest często stosowane dla szkieł domieszkowanych jonami Eu^{3+} [179].

Widmo Ramana dla badanych szkieł ołowiowo-fosforanowych zarejestrowano w zakresie częstotliwości $800\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$. Na widmie w tym zakresie widoczne jest jedno nierozdzielone pasmo z dwoma wyraźnymi składowymi. Pasma z maksimami przy częstotliwości 1050 cm^{-1} i 1120 cm^{-1} odpowiada symetrycznym drganiom rozciągającym difosforanów w jednostkach Q^1 .



Rys. 42. Widmo wzbudzenia dla jonów Eu^{3+} w szkłe ołowiowo-fosforanowym. W lewym górnym rogu widmo Ramana dla szkła ołowiowo-fosforanowego. W prawym górnym rogu pasmo fononowe.

Pasmo położone przy 900 cm^{-1} przypisywane jest symetrycznym drganiom rozciągającym PO_4 w Q^0 , natomiast pasmo zlokalizowane przy 1250 cm^{-1} odpowiada asymetrycznym drganiom rozciągającym PO_2 w jednostkach Q^2 . Warto zwrócić uwagę na najintensywniejsze pasmo zlokalizowane przy około 1120 cm^{-1} , stanowiące ważną informację dotyczącą energii fononowej matrycy $h\nu$. Wartość częstotliwości, przy której widoczne jest najintensywniejsze pasmo, odpowiada wartości energii fononowej matrycy szkieł ołowiowo-fosforanowych. Otrzymana wartość energii fononowej z widma Ramana pozostaje w dobrej zgodności z wartością, jaką możemy uzyskać na podstawie pomiarów pasma fononowego.

Na widmie wzbudzenia (Rys. 42) dla szkieł na bazie $\text{PbO-P}_2\text{O}_5$ domieszkowanych jonami Eu^{3+} widoczne jest pasmo fononowe (PSB) zlokalizowane przy 440 nm oraz pasmo (PET) związane z przejściem czysto elektronowym ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$ (463 nm) jonów europu. Na podstawie tych pasm można wyznaczyć energię fononową matrycy, która definiowana jest jako różnica pomiędzy położeniem pasma PSB oraz pasma PET:

$$h\nu = \nu_{\text{PSB}} - \nu_{\text{PET}} \quad (1)$$

Pomiary pasma fononowego pozwalają jednocześnie na wyznaczenie innego ważnego parametru jakim jest sprzężenie elektron-fonon g . Parametr ten oblicza się jako stosunek intensywności pasma PSB $\int I_{PSB} d\nu$ do pasma PET $\int I_{PET} d\nu$, zgodnie z poniższą zależnością:

$$g = [\int I_{PSB} d\nu] / [\int I_{PET} d\nu] \quad (2)$$

Jak wynika z doniesień literaturowych [20] szybkość relaksacji wielofononowej $W_p(T)$ zależy zarówno od sprzężenia elektron-fonon g oraz energii fononowej $h\nu$ matrycy i wyraża się następującymi zależnościami:

$$W_p(T) = W_0(0) \exp(-\alpha \Delta E) \quad (3)$$

$$\alpha = [\ln(p/g) - 1] / h\omega \quad (4)$$

$$p = \Delta E / h\omega \quad (5)$$

gdzie: p oznacza liczbę fononów, ΔE - przerwę energetyczną między sąsiadującymi stanami energetycznymi, $W_0(0)$ - prawdopodobieństwo przejścia ekstrapolowane do zerowej przerwy energetycznej, które jest niezależne od natury przejścia elektronowego lantanowca.

Tabela 7. Parametry otrzymane na podstawie pomiarów pasma fononowego.

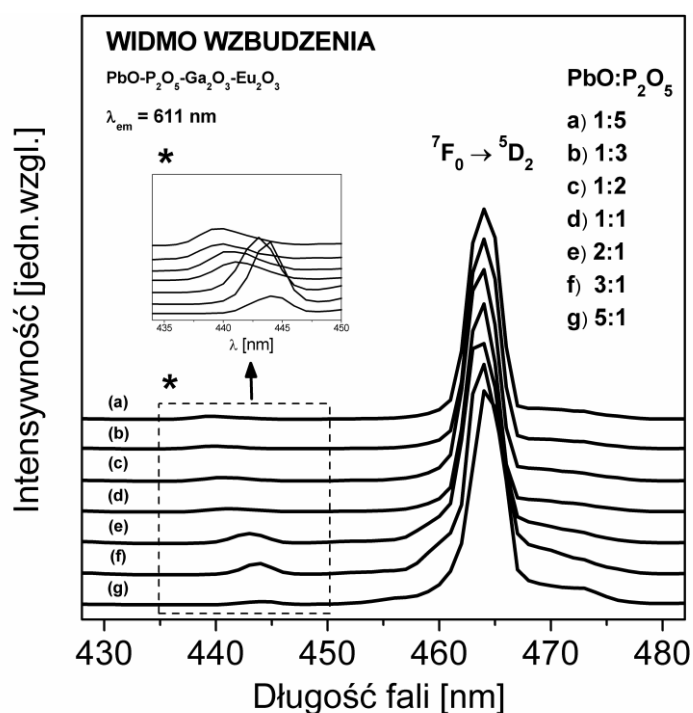
Parametry	matryca PbO-P ₂ O ₅
Energia fononowa matrycy ^a (cm ⁻¹)	1120
PSB – PET ^b (cm ⁻¹)	1117
Sprzężenia elektron-fonon g ($\times 10^{-3}$)	24
Szybkość relaksacji wielofononowej $W_p(T)/W_0(0)$	6,82 $\times 10^{-3}$ (z poziomu ⁵ D ₁) 3,62 $\times 10^{-4}$ (z poziomu ⁵ D ₂)

^a wartość wyznaczona na podstawie widma Ramana

^b wartość wyznaczona na podstawie widma wzbudzenia jonów Eu³⁺

Ponadto na podstawie obliczonego sprzężenia elektron-fonon g oraz wartości energii fononowej $h\nu$ można wyznaczyć wartość szybkości relaksacji wielofononowej, którą często w literaturze podaje się jako $W_p(T)/W_0(0)$ [180]. Do obliczeń $W_p(T)/W_0(0)$

przyjęto wartości 1750 cm^{-1} oraz 2500 cm^{-1} jako przerwy energetyczne między stanem 5D_1 (i odpowiednio stanem 5D_2) a stanem niżej leżącym jonów Eu^{3+} . Wyniki obliczeń dla badanych szkieł przedstawiono w Tabeli 7. Sprężenie elektron-fonon oraz szybkości relaksacji wielofononowej ze stanów 5D_1 i 5D_2 uzyskane dla układu $\text{PbO-P}_2\text{O}_5$ są zgodne z wartościami g oraz $W_p(T)/W_0(0)$ uzyskanymi dla podobnych tlenkowo-halogenkowych szkieł ołowiowo-fosforanowych aktywowanych jonami europu [181].



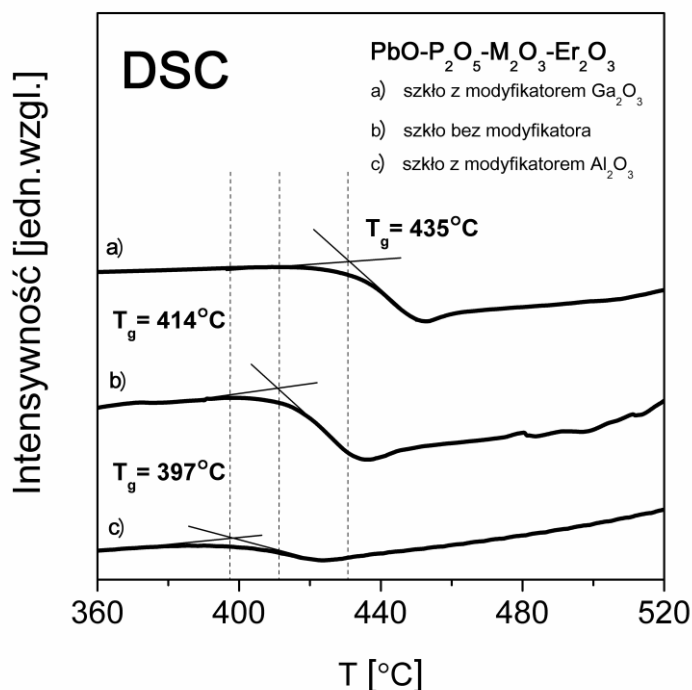
Rys. 43. Widma ekscytacji jonów Eu^{3+} w szklach ołowiowo-fosforanowych.

Określono również jak skład chemiczny układów ołowiowo-fosforanowych wpływa na wartość energii fononowej matrycy. Dla szkieł ołowiowo-fosforanowych, w których zmieniano stosunek molowy $\text{PbO:P}_2\text{O}_5$ zarejestrowano widma wzbudzenia monitorując falą o długości 611 nm (Rys. 43). Z punktu widzenia badania lokalnej struktury najbardziej interesującym zakresem widma wzbudzenia jest obszar spektralny pomiędzy 430 nm a 450 nm. W podanym zakresie zlokalizowane jest pasmo fononowe (PSB) oraz pasmo (PET) związane z przejściem czysto elektronowym $^7F_0 \rightarrow ^5D_2$ jonów Eu^{3+} . Dla badanych układów fosforanowych wraz ze wzrostem stężenia PbO w matrycy jednoznacznie widoczne jest przesunięcie pasma PSB w stronę dłuższych fal, w związku z tym wartość energii fononowej maleje wraz ze zmianą stosunku molowego

PbO:P₂O₅ od 1:5 do 5:1. Wartość $h\nu$ matrycy zmienia się od 1176 do 971 cm⁻¹ wraz ze wzrostem zawartości tlenku ołowiu(II). Otrzymane wyniki wskazują, że wzrost stężenia tlenku metalu ciężkiego w składzie szkła znacząco obniża maksymalną energię fononową matrycy. Podobną zależność zaobserwowano dla szkieł boranowych, w których zmieniano zawartość PbO w składzie szkła [182].

5.1.2. Właściwości termiczne szkieł ołowiowo-fosforanowych

Wpływ wybranych modyfikatorów tlenkowych oraz fluorkowych na właściwości termiczne szkieł ołowiowo-fosforanowych zbadano z zastosowaniem różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC). Do analizy wybrano tlenkowe układy na bazie $\text{PbO-P}_2\text{O}_5\text{-M}_2\text{O}_3$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}$) aktywowane jonami Er^{3+} oraz tlenkowo-fluorkowe szkła fosforanowe zawierające PbF_2 pojedynczo domieszkowane jonami Er^{3+} oraz Eu^{3+} .

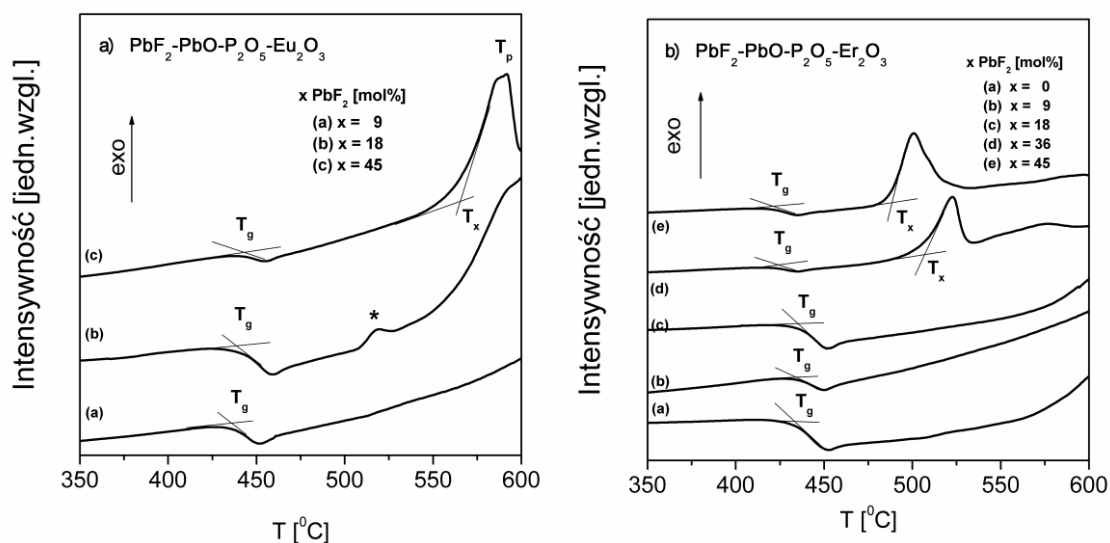


Rys. 44. Krzywe DSC dla szkieł ołowiowo-fosforanowych z modyfikatorami tlenkowymi M_2O_3 .

Rysunek 44 przedstawia krzywe DSC zarejestrowane dla szkieł ołowiowo-fosforanowych z modyfikatorami Al_2O_3 oraz Ga_2O_3 . Na podstawie otrzymanych wyników zaobserwowano, że temperatura zeszklenia zależy od rodzaju modyfikatora obecnego w matrycy. Badania termiczne jednoznacznie wskazują, że wartość T_g zmienia się wraz z dodaniem M_2O_3 ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}$) do układu fosforanowego. Warto zauważyć, że zmiany te są różne w zależności od zastosowanego modyfikatora tlenkowego. Wartość temperatury transformacji dla szkła zawierającego Ga_2O_3 wzrasta ($T_g = 435^\circ\text{C}$), podczas gdy T_g dla układu z modyfikatorem Al_2O_3 maleje ($T_g = 397^\circ\text{C}$) w porównaniu z próbką bez modyfikatora tlenkowego ($T_g = 414^\circ\text{C}$). Otrzymane wyniki wskazują, że wprowadzenie tlenku glinu do szkła ołowiowo-fosforanowego powoduje obniżenie temperatury zeszklenia. Podobną zależność zaobserwowano dla układów na

bazie $\text{CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$, gdzie wartość T_g maleje wraz ze wzrostem stężenia Al_2O_3 w matrycy [183]. Pomimo, że dla szkła z modyfikatorem Al_2O_3 wykazano zmniejszenie wartości T_g , odwrotną zależność można zaobserwować dla układu $\text{PbO-P}_2\text{O}_5\text{-Ga}_2\text{O}_3$. Temperatura zeszklenia wzrasta w wyniku wprowadzenia modyfikatora Ga_2O_3 do matrycy ołowiowo-fosforanowej. Liczne doniesienia literaturowe wskazują, że zmiany w wartości T_g oznaczają określone zmiany w więźbie szkła. W swoich badaniach C. Dayanand i M. Salagram [184] stwierdzili, że stopniowy i liniowy wzrost średniej wartości T_g skorelowany jest ze wzrostem stężenia PbO w matrycy. Ponadto zastąpienie tlenku ołowiu(II) przez tlenek galu(III) prowadzi do wzrostu temperatury zeszklenia. Dla wielu szeroko opisywanych w literaturze układów szklistych zaobserwowano podobne zależności pomiędzy zawartością tlenku Ga_2O_3 a wartością T_g [185, 186].

Dla układów pojedynczo aktywowanych jonami Eu^{3+} oraz Er^{3+} zbadano wpływ stężenia fluorku ołowiu(II) na właściwości termiczne szkieł ołowiowo-fosforanowych. Krzywe DSC dla wybranych tlenkowo-fluorkowych układów na bazie $\text{PbF}_2\text{-PbO-P}_2\text{O}_5$ przedstawiono na rysunku. 45.



Rys. 45. Krzywe DSC dla tlenkowo-fluorkowych szkieł ołowiowo-fosforanowych domieszkowanych jonami a) europu b) erbu.

Właściwości termiczne określono dla układów zarówno z niskim (9 i 18 %mol), jak i z wysokim stężeniem PbF_2 (36 i 45 %mol – dla próbek z Er^{3+} , 45 %mol – dla próbek z Eu^{3+}). Na podstawie zarejestrowanych krzywych DSC wyznaczono temperatury transformacji T_g dla wybranych szkieł. W przypadku układów domieszkowanych jonami Eu^{3+} określono, że niezależnie od udziału PbF_2 w matrycy wartość temperatury

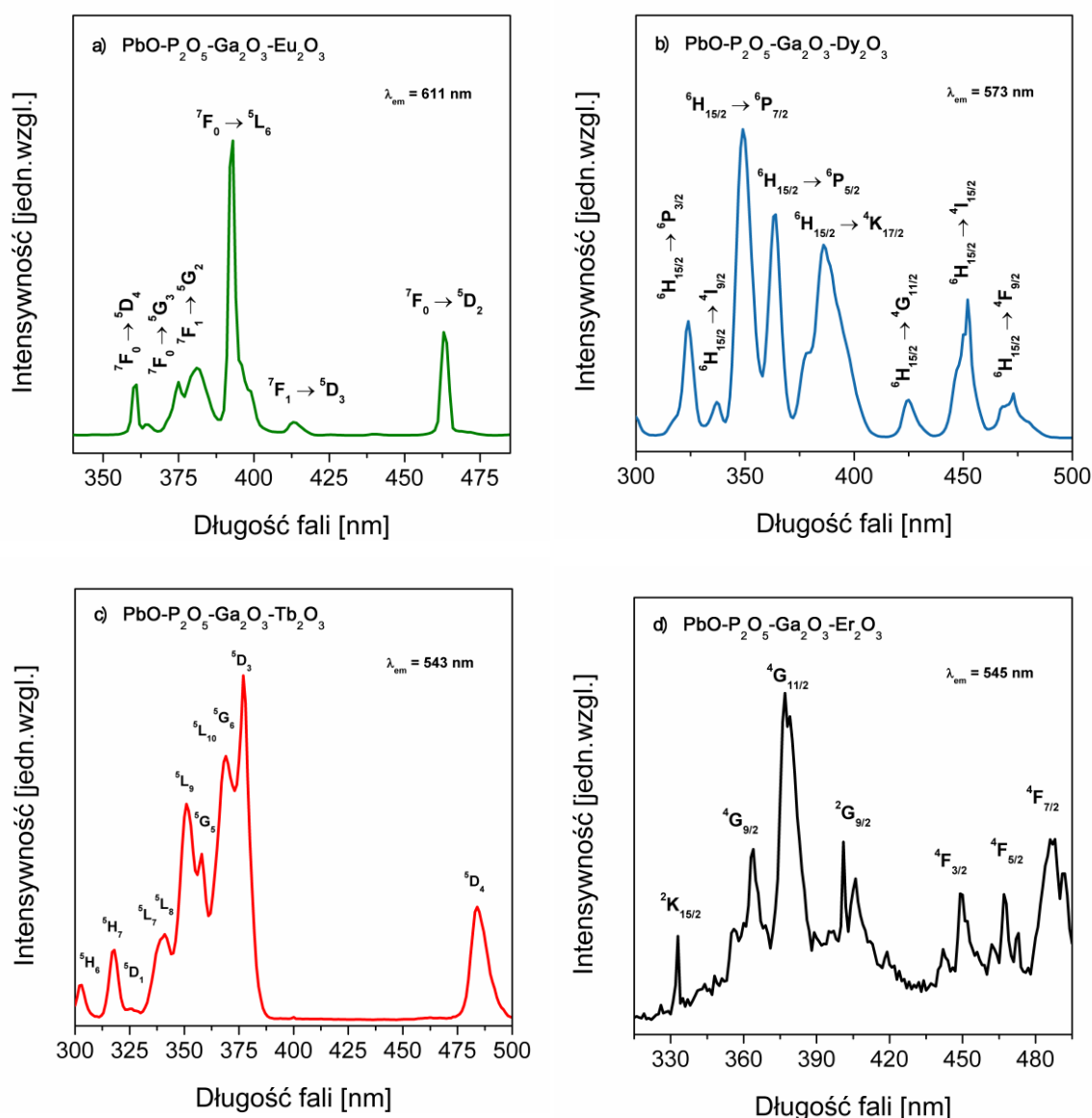
zeszklenia wynosi w przybliżeniu 440°C. Otrzymane wyniki pozostają w dobrej zgodności z podobnymi materiałami fosforanowymi o składzie P_2O_5 -BaO- Al_2O_3 - Li_2O - La_2O_3 - Eu_2O_3 [187]. Natomiast analiza szkieł zawierających jony Er^{3+} wykazała jednoznacznie, że wraz ze wzrostem udziału fluorku ołowiu(II) w matrycy, następuje obniżenie temperatury zeszklenia. Wcześniejsze badania właściwości termicznych szkieł fluorkowych wskazują, że wartość T_g silnie zależy od stosunku zawartości O/F w układzie szklistym. Wprowadzenie składników tlenkowych do fluorkowej matrycy przyczynia się do wzrostu temperatury zeszklenia, ze względu na tworzenie się silnego wiązania chemicznego [188, 189]. Podobną sytuację zaobserwowano dla szkieł na bazie $Pb_2P_2O_7$ - WO_3 , gdzie wartość T_g wzrasta wraz ze zmianą struktury wynikającą z dodatku WO_3 do układu [190]. Na podstawie przeprowadzonych badań przy użyciu skaningowej kalorymetrii różnicowej wykazano, że obecny w matrycy PbF_2 obniżając temperaturę zeszklenia pełni w układzie funkcję modyfikatora. Stopień kowalencyjnego charakteru wiązania Pb-F jest zdecydowanie mniejszy niż wiązania Pb-O, co związane jest z większą różnicą elektroujemności pomiędzy kationem a anionem. Można przypuszczać, że wpływ wiązania Pb-F na lokalne otoczenie wokół jonów Er^{3+} wzrasta wraz ze zwiększeniem udziału fluorku ołowiu(II) w matrycy szklistej. W konsekwencji kowalencyjny, względnie jonowy charakter wiązania pomiędzy jonami Er^{3+} oraz O^{2-}/F^- ulega znacznym zmianom. W związku z powyższym na podstawie obserwowanych zmian temperatury transformacji T_g można przypuszczać, że wprowadzenie PbF_2 do układu ołowiowo-fosforanowego obniża siłę wiązania chemicznego i/lub wpływa na słabsze połączenia w matrycy szklistej. Na otrzymanych krzywych DSC dla próbek zawierających jony Eu^{3+} (18 %mol PbF_2) oraz jony Er^{3+} (36 i 45 %mol PbF_2) zarejestrowano również pik położony przy około 520°C, związany z temperaturą krystalizacji układu. Obserwowany pik może być przypisany do powstającej w matrycy regularnej fazy krystalicznej: β - PbF_2 . Zbliżone wyniki otrzymano dla wcześniej badanych szkieł krzemianowych [191] oraz germanianowych [192-195] zawierających fluorek ołowiu(II). Dodatkowo obecność lub brak piku związanego z krystalizacją PbF_2 silnie zależy od stężenia molowego oraz rodzaju związku zawierającego erb (ErF_3 , Er_2O_3 , $ErOF$, $ErCl_3$) [196]. Wykazano równocześnie, że wraz ze wzrostem stężenia fluorku ołowiu(II) w układzie ołowiowo-fosforanowym (Er^{3+}) maksimum piku krystalizacji przesunięte jest w stronę niższych temperatur. Na podstawie temperatur charakterystycznych T_x oraz T_g , wyznaczonych dla badanych szkieł, określono parametr stabilności termicznej (ΔT), którego wartość stanowi różnicę pomiędzy temperaturą

początku krystalizacji (T_x) a temperaturą zeszklenia (T_g). Otrzymane rezultaty dla układów domieszkowanych jonami Er^{3+} wskazują na obniżenie parametru stabilności termicznej wraz ze wzrostem udziału PbF_2 w matrycy do $\Delta T = 83^\circ C$ (36 %mol) oraz $\Delta T = 87^\circ C$ (45 %mol). Jeżeli wartość ΔT jest wyższa niż $100^\circ C$ matryca charakteryzuje się relatywnie dobrą stabilnością termiczną [197]. Wobec tego parametr $\Delta T = 127^\circ C$ otrzymany dla szkła na bazie PbF_2 - PbO - P_2O_5 - Eu_2O_3 zawierającego wysokie stężenie fluorku (45 %mol) wskazuje na wysoką stabilność badanego układu. Dodatkowo na zarejestrowanej krzywej DSC zaobserwowano pik egzotermiczny T_p odpowiadający krystalizacji matrycy szklistej. W przypadku szkieł zawierających niższe stężenie PbF_2 (9 oraz 18 %mol) nie zarejestrowano innych pików w zakresie pomiędzy wartością T_g a temperaturą $600^\circ C$. W związku z powyższym można wnioskować, że wartość parametru stabilności dla tych układów wynosi $\Delta T > 150^\circ C$. Zgodnie z otrzymanymi wynikami dla fluorkowych szkieł ołowiowo-germanianowych parametr ΔT jest zdecydowanie wyższy dla próbek z niskim stężeniem PbF_2 [198].

5.2. Właściwości spektroskopowe szkieł ołowiowo-fosforanowych

5.2.1. Spektroskopia jonów Ln^{3+} w szklach na bazie $\text{PbO-P}_2\text{O}_5$

Szkieła ołowiowo-fosforanowe domieszkowane trójwartościowymi jonami lantanowców charakteryzują się interesującymi właściwościami spektroskopowymi. W celu określenia właściwości luminescencyjnych badanych układów zarejestrowano widma wzbudzenia oraz emisji dla szkieł ołowiowo-fosforanowych domieszkowanych jonami ziem rzadkich (Eu^{3+} , Dy^{3+} , Tb^{3+} oraz Er^{3+}). Dodatkowo dokonano analizy kinetyki zaniku luminescencji z poziomów wzbudzonych jonów Ln^{3+} .



Rys. 46. Widma wzbudzenia dla szkieł ołowiowo-fosforanowych domieszkowanych jonami a) Eu^{3+} , b) Dy^{3+} , c) Tb^{3+} , d) Er^{3+} .

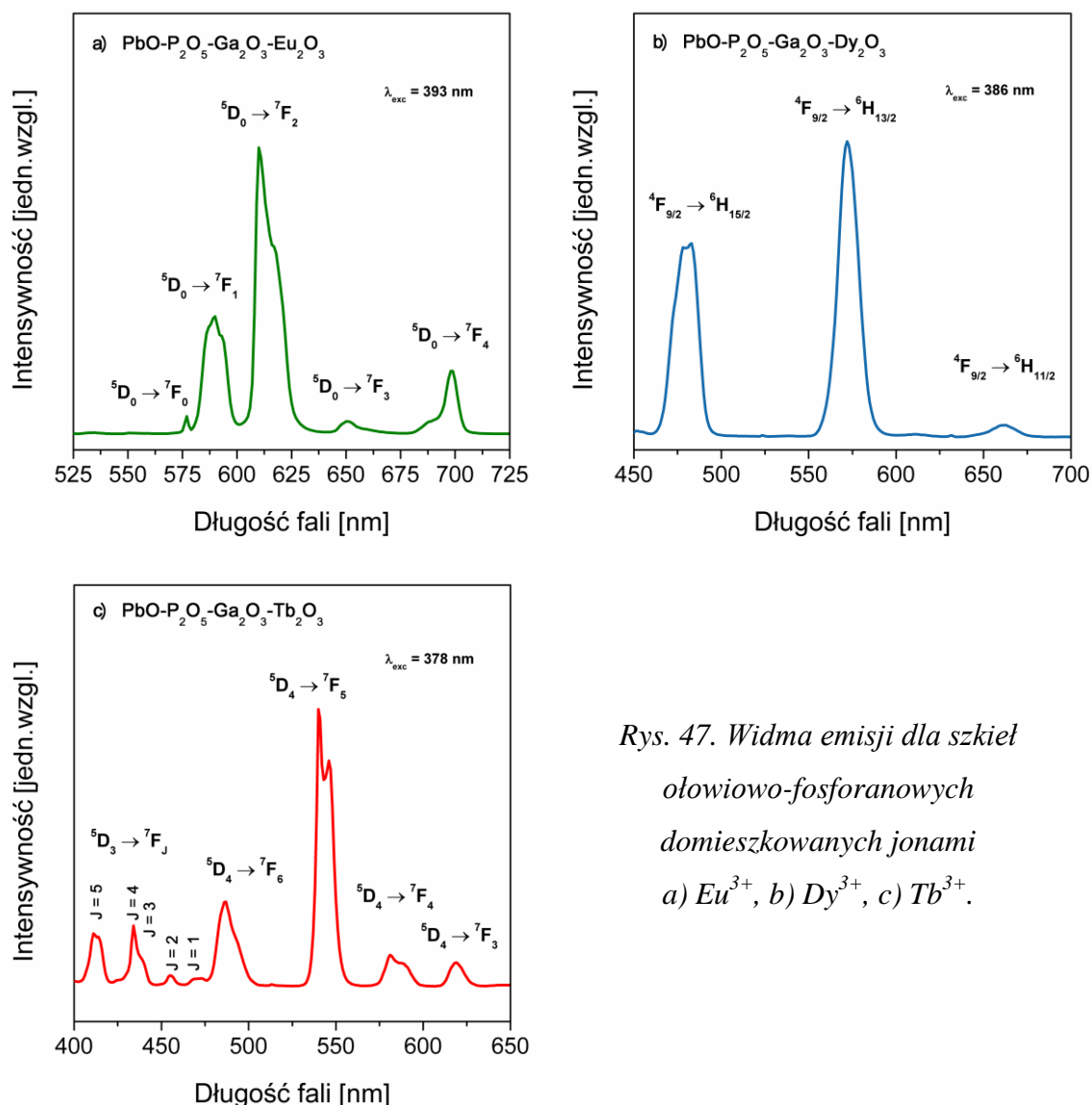
Widmo wzbudzenia jonów europu zarejestrowano podczas monitorowania falą o długości 611 nm (przejście $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$). Dwa główne pasma związane są z przejściami z poziomu podstawowego 7F_0 na wyżej leżące poziomy 5L_6 i 5D_2 jonów Eu^{3+} (Rys. 46). Natomiast widmo wzbudzenia dla jonów dysprozu monitorowano $\lambda_{em} = 573$ nm, odpowiadającą emisji żółtej ($^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$). Zarejestrowano pasma, które są przypisywane przejściom z poziomu podstawowego $^6H_{15/2}$ na poziomy wzbudzone $^4F_{9/2}$, $^4I_{15/2}$, $^4G_{11/2}$, $^4K_{17/2}$, $^6P_{5/2}$, $^6P_{7/2}$ i $^6P_{3/2}$ jonów Dy^{3+} . Widmo wzbudzenia dla jonów Tb^{3+} monitorowano falą o długości 543 nm. Obecne na widmie pasma związane są z przejściami z poziomu podstawowego 7F_6 na wyżej leżące poziomy 5D_4 , 5D_3 , 5G_6 , $^5L_{10}$, 5G_5 , 5L_9 , 5L_8 , 5L_7 , 5D_1 , 5H_7 i 5H_6 jonów terbu. Natomiast widmo wzbudzenia dla szkieł domieszkowanych jonami Er^{3+} rejestrowano przy wzbudzeniu $\lambda_{em} = 545$ nm. Warto zwrócić uwagę na widoczne na widmie rozszczepienia Starkowskie. Kilka wąskich i dobrze rozdzielonych pasm odpowiada przejściom z poziomu podstawowego $^4I_{15/2}$ na poziomy wzbudzone $^4F_{7/2}$, $^4F_{5/2}$, $^4F_{3/2}$, $^2G_{9/2}$, $^4G_{11/2}$, $^4G_{9/2}$ oraz $^2K_{15/2}$ jonów Er^{3+} . Ponadto należy podkreślić, że obserwowane rozszczepienia Starkowskie wynikają z dwufazowego układu typu faza amorficzna – faza krystaliczna szkła ołowiowo-fosforanowego domieszkowanego jonami erbu.

Na rysunku 47 przedstawiono widma emisji dla szkieł ołowiowo-fosforanowych domieszkowanych jonami ziem rzadkich (Eu^{3+} , Dy^{3+} , Tb^{3+}), na których zaobserwowano charakterystyczne pasma emisyjne jonów Ln^{3+} w zakresie widzialnym. Badane układy domieszkowane jonami Eu^{3+} wzbudzono falą o długości 393 nm. Ze względu na małą przerwę energetyczną pomiędzy poziomami wzbudzonymi 5L_6 , 5D_2 , 5D_1 i 5D_0 , energia wzbudzenia przechodzi niepromieniście na poziom 5D_0 , z którego następuje widzialna luminescencja. Zaobserwowano pięć pasm emisji związanych z przejściami $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 0, 1, 2, 3, 4$) jonów europu w matrycy szklistej. Najbardziej intensywnym pasmem na widmie emisji jonów Eu^{3+} jest pasmo pochodzące od przejścia $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ odpowiadające emisji światła o długości fali około 611 nm. Przejście $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ ma charakter dipolowo-elektryczny i silnie zależy od lokalnej symetrii bezpośredniego otoczenia wokół domieszki optycznie aktywnej. Przejście $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ ma charakter dipolowo-magnetyczny i bardzo słabo zależy od lokalnej symetrii. W związku z tym, stosunek emisji związanej z przejściem $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ do przejścia $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ stanowi ważne źródło informacji na temat lokalnego otoczenia jonów europu. Stosunek intensywności przejścia $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ do przejścia $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ definiowany jest jako współczynnik intensywności fluorescencji R/O, który często w literaturze określany jest

również jako parametr R. Współczynnik R pozwala wyznaczyć charakter kowalencyjności względnie jonowości wiązania pomiędzy jonami Eu^{3+} a otaczającymi go ligandami w matrycy szklistej. Niska wartość współczynnika intensywności fluorescencji zazwyczaj charakteryzuje układy o wyższej lokalnej symetrii wokół jonów Eu^{3+} w matrycy, podczas gdy wzrost wartości R związany jest ze wzrostem stopnia asymetrii. Współczynnik fluorescencji R dla jonów europu w badanych układach na bazie $\text{PbO-P}_2\text{O}_5$ wynosi 2,41.

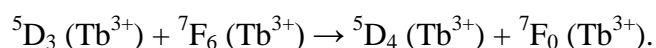
Widma emisji dla szkieł ołowiowo-fosforanowych aktywowanych jonami Dy^{3+} zarejestrowano wzbudzając promieniowaniem o długości fali 386 nm. Zaobserwowano trzy charakterystyczne pasma odpowiadające przejściom $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{J/2}$ ($J = 15, 13, 11$) jonów Dy^{3+} . Pasma najbardziej intensywne zlokalizowane są około 480 nm (emisja niebieska) oraz 573 nm (emisja żółta). Widoczne jest ponadto mniej intensywne pasmo emisyjne przy długości fali 662 nm. Przejście $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{15/2}$ ma charakter dipolowo-magnetyczny, podczas gdy przejście $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{13/2}$ jest przejściem dipolowo-elektrycznym, które silnie zależy od lokalnego otoczenia jonów dysprozu. Stosunek wzajemnej relacji intensywności emisji związanej z przejściem $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{13/2}$ do emisji odpowiadającej przejściu $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{15/2}$ zdefiniowany jest jako współczynnik intensywności Y/B i jest stosowany do określania zarówno kowalencyjności jak i stopnia asymetrii matrycy wokół jonów Dy^{3+} . Wartość tego parametru dla badanego układu wynosi 1,32.

Zarejestrowano również widma emisji dla szkieł ołowiowo-fosforanowych domieszkowanych jonami Tb^{3+} przy wzbudzeniu falą o długości 378 nm. Zaobserwowano kilka pasm związanych z przejściem z poziomu wzbudzonego $^5\text{D}_4$ na niżej leżące poziomy $^7\text{F}_J$ ($J = 3, 4, 5, 6$) jonów Tb^{3+} . Na widmie widoczne jest główne pasmo zlokalizowane przy długości fali 543 nm, które odpowiada przejściu $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$. Dla badanych szkieł obliczono współczynnik intensywności G/B, definiowany jako stosunek intensywności przejść emisyjnych $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_J$ do przejść $^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_J$. Niewątpliwie wyznaczenie parametru G/B dla wielu układów domieszkowanych jonami Tb^{3+} jest często utrudnione ze względu na niską intensywność lub praktycznie niewidoczne pasma emisyjne odpowiadające emisji światła niebieskiego. Z uwagi na zarejestrowanie w badanych układach wyraźnych pasm związanych z przejściami z poziomu $^5\text{D}_4$ i $^5\text{D}_3$, wyznaczono współczynnik G/B, którego wartość wyniosła 2,70.

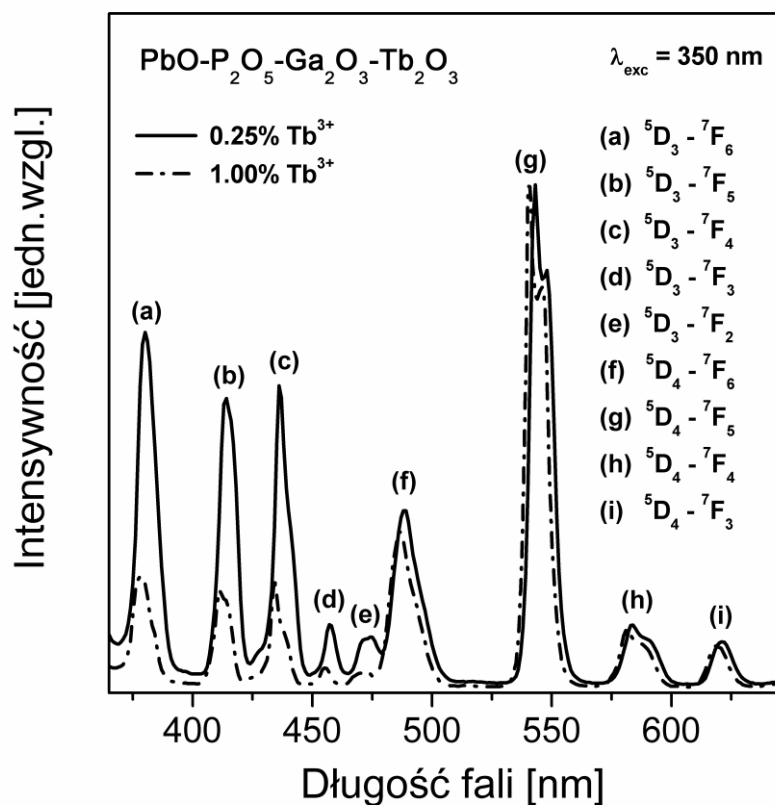


Rys. 47. Widma emisji dla szkieł
ołowiowo-fosforanowych
domieszkowanych jonami
a) Eu^{3+} , b) Dy^{3+} , c) Tb^{3+} .

Doniesienia literaturowe jednoznacznie wskazują, że właściwości optyczne szkieł domieszkowanych terbem silnie zależą od stężenia aktywatora [199, 200]. W związku z tym podjęto badania nad układami $\text{PbO-P}_2\text{O}_5$, w których stężenie aktywatora (jonów Tb^{3+}) wynosiło odpowiednio 0,25 %mol oraz 1 %mol. W przypadku szkła ołowiowo-fosforanowego o wyższym stężeniu jonów Tb^{3+} zarejestrowane najbardziej intensywne pasmo odpowiadało emisji przypisywanej przejściu z poziomu wzbudzonego $^5\text{D}_4$ na poziom $^7\text{F}_5$ (Rys. 48). Podobne efekty obserwowano dla układów, w których stężenie aktywatora było optymalne [201]. W tym przypadku poziom $^5\text{D}_4$ obsadzany jest w wyniku procesu relaksacji krzyżowej:

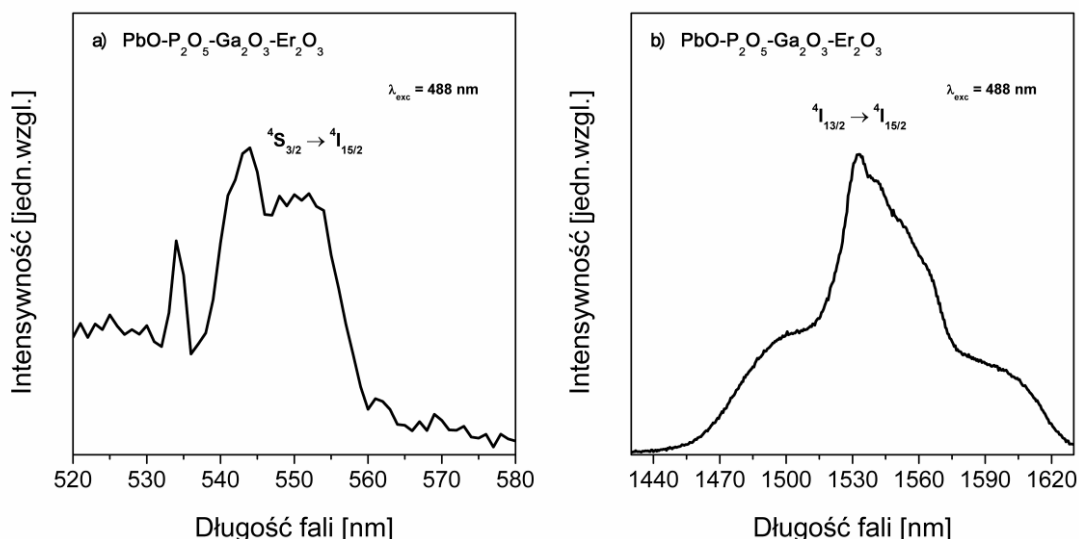


Część energii wzbudzenia przekazywana jest niepromieniście z poziomu 5D_3 na poziom niżej leżący 5D_4 , stąd pasma związane z emisją niebieską są wygaszane w porównaniu do głównego pasma emisyjnego położonego w zakresie zielonym przy długości fali 543 nm. W przypadku, gdy stężenie jonów Tb^{3+} jest relatywnie niskie, oddziaływania aktywator - aktywator ($Tb^{3+}-Tb^{3+}$) są nieznaczne i w związku z powyższym zaobserwowano wzmocnienie pasm odpowiadających przejściom $^5D_3 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 3-6$) jonów terbu [202]. Dla badanych szkieł obliczono również wartość współczynnika intensywności G/B. Na podstawie otrzymanych wyników wykazano, że wartość tego parametru maleje od 2,70 (1 %mol) do 1,06 (0,25 %mol) wraz ze zmniejszeniem stężenia jonów Tb^{3+} w matrycy.



Rys. 48. Widma emisji dla szkieł ołowiowo-fosforanowych w funkcji stężenia jonów aktywatora (Tb^{3+}).

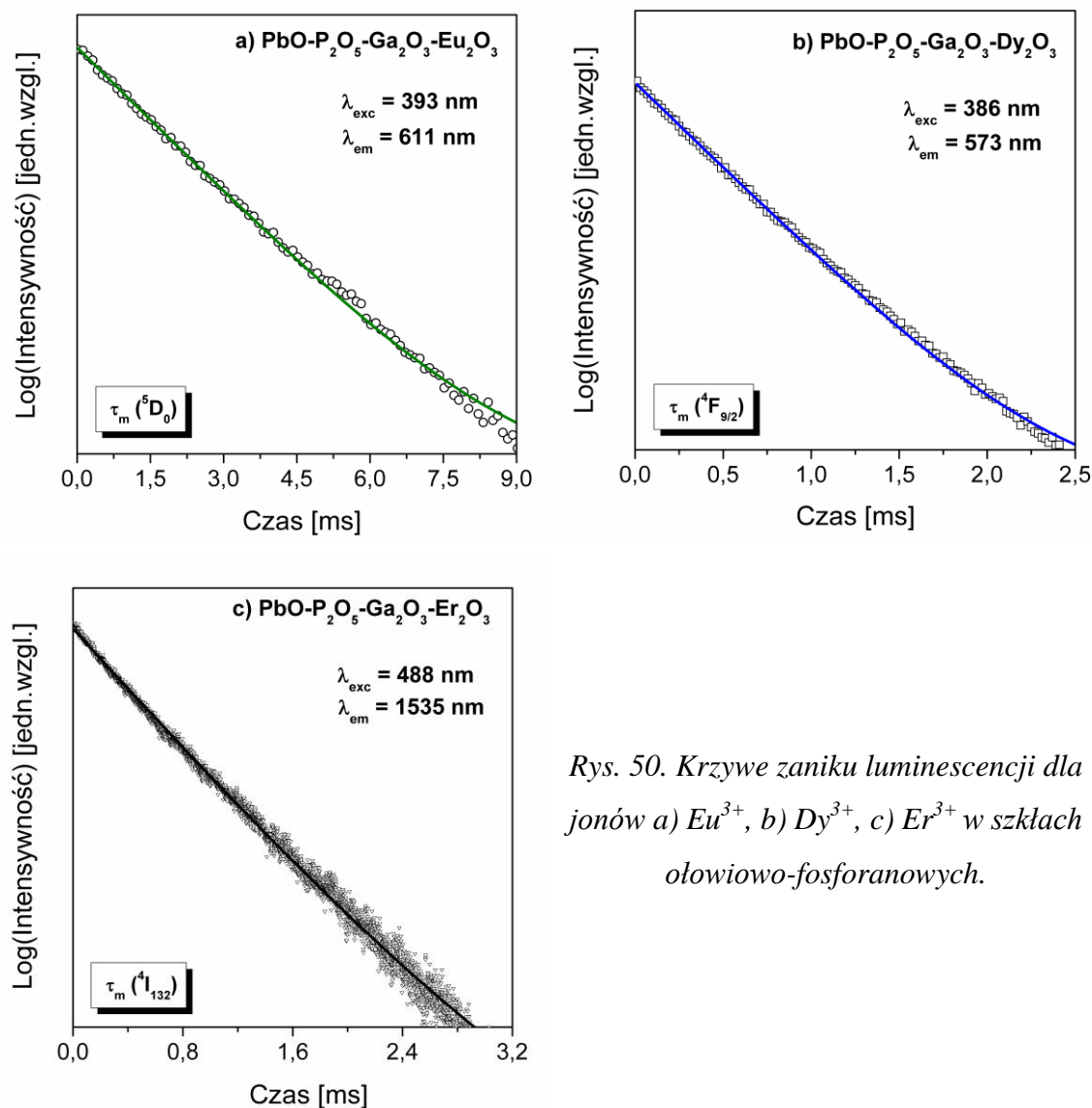
Dla szkieł ołowiowo-fosforanowych domieszkowanych jonami Er^{3+} zarejestrowano widmo emisji w zakresie widzialnym oraz bliskiej podczerwieni poprzez wzbudzenie układu falą o długości 488 nm (Rys. 49). Energia wzbudzenia przekazywana jest niepromieniście na poziom $^4I_{13/2}$ ze względu na małe przerwy energetyczne pomiędzy poziomem $^4S_{3/2}$ i niżej leżącymi poziomami wzbudzonymi jonów Er^{3+} .



Rys. 49. Widmo emisji dla szkieł ołowiowo-fosforanowych domieszkowanych jonami Er^{3+} zarejestrowane w zakresie a) widzialnym, b) bliskiej podczerwieni.

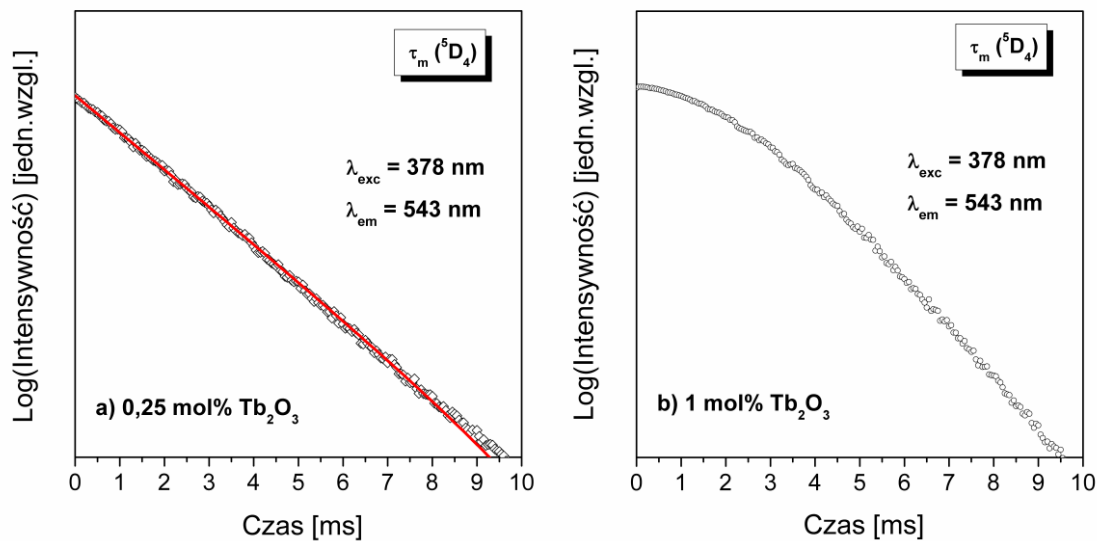
W następstwie tego zaobserwowano pasmo odpowiadające przejściu $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ jonów erbu o bardzo niskiej intensywności. Pasma to położone w zakresie widzialnym związane jest z emisją światła zielonego. Natomiast na widmie emisyjnym zmierzonym w zakresie bliskiej podczerwieni widoczne jest pasmo położone przy $1,5 \mu m$, związane z głównym przejściem laserowym $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ jonów Er^{3+} . Emisja światła w tym zakresie pozwala na zastosowanie szkieł domieszkowanych erbem jako wzmacniaczy optycznych działających w trzecim oknie telekomunikacyjnym [203, 204]. Ważne jest zatem wyznaczenie szerokości spektralnej ($\Delta\lambda$), która definiowana jest jako szerokość w połowie wysokości pasma (FWHM *ang. full width at half maximum*). Dla badanych szkieł ołowiowo-fosforanowych wyznaczona wartość $\Delta\lambda$ wynosi 50 nm.

Dokonano również analizy kinetyki zaniku luminescencji dla badanych układów pojedynczo domieszkowanych jonami Ln^{3+} (Eu^{3+} , Dy^{3+} , Tb^{3+} , Er^{3+}). W tym celu określono czas życia poziomów wzbudzonych charakterystycznych dla poszczególnych lantanowców, poprzez wzbudzenie próbek, a następnie zarejestrowanie luminescencji z określonych poziomów jonów Ln^{3+} . Analiza charakterystycznej dla szkieł domieszkowanych jonami Eu^{3+} emisji z poziomu 5D_0 pozwala na wyznaczenie wartości czasu zaniku luminescencji (τ_m). W przypadku szkieł domieszkowanych jonami Dy^{3+} wyznacza się czas zaniku luminescencji z poziomu $^4F_{9/2}$, natomiast dla matrycy, w której obecne są jony Tb^{3+} brany jest pod uwagę zarówno czas zaniku luminescencji z poziomu 5D_4 jak i 5D_3 .



Rys. 50. Krzywe zaniku luminescencji dla jonów a) Eu^{3+} , b) Dy^{3+} , c) Er^{3+} w szklach ołowiowo-fosforanowych.

Jak wynika z zarejestrowanych widm dla szkieł domieszkowanych jonami Er^{3+} charakterystyczna jest zarówno emisja w zakresie widzialnym oraz bliskiej podczerwieni. W związku z powyższym określono czas życia poziomu $^4\text{S}_{3/2}$, a także poziomu $^4\text{I}_{13/2}$. Przedstawione na Rys. 50 krzywe zaniku luminescencji dla matryc domieszkowanych jonami Eu^{3+} , Dy^{3+} oraz Er^{3+} mają postać funkcji pojedynczo-wykładniczych, ze względu na brak przekazywania energii pomiędzy jonami Ln^{3+} . Natomiast dla szkieł zawierających jony Tb^{3+} w zależności od stężenia obserwuje się pojedynczo-wykładniczą oraz niewykładniczą postać krzywej zaniku luminescencji (Rys. 51). Wyznaczony eksperymentalnie czas życia poziomów wzbudzonych trójwartościowych jonów Eu^{3+} , Dy^{3+} , Tb^{3+} i Er^{3+} dla badanych układów porównano z podobnymi matrycami szklistymi i przedstawiono w Tabeli 8.



Rys. 51. Krzywe zaniku luminescencji dla jonów Tb^{3+} w szklach ołowiowo-fosforanowych.

Tabela 8. Porównanie czasów zaniku luminescencji dla jonów Ln^{3+} w szklach fosforanowych.

Skład matrycy szklistej	Ln^{3+}	τ_m [ms]	Literatura
60,5P ₂ O ₅ - 14K ₂ O - 13,5SrO - 11Al ₂ O ₃ - 1Eu ₂ O ₃	Eu ³⁺	2,50	[75]
55,5P ₂ O ₅ - 17K ₂ O - 11,5BaO - 9Al ₂ O ₃ - 6BaF ₂ - 1Eu ₂ O ₃		2,52	[205]
31P ₂ O ₅ - 11K ₂ O - 20MgO - 7Na ₂ O - 30CaO - 1Eu ₂ O ₃		2,61	[95]
45P ₂ O ₅ - 45PbO - 9,5Ga ₂ O ₃ - 0,5Eu ₂ O ₃		2,02	[obecna praca]
44P ₂ O ₅ - 17K ₂ O - 29,5ZnF ₂ - 9Al ₂ O ₃ - 0,5Dy ₂ O ₃	Dy ³⁺	0,73	[89]
43P ₂ O ₅ - 16K ₂ O - 9Al ₂ O ₃ - 23,5PbF ₂ - 8Na ₂ O - 0,5Dy ₂ O ₃		0,75	[206]
44P ₂ O ₅ - 17K ₂ O - 9Al ₂ O ₃ - 23PbO - 6Na ₂ O - 1Dy ₂ O ₃		0,47	[122]
45P ₂ O ₅ - 45PbO - 9,5Ga ₂ O ₃ - 0,5Dy ₂ O ₃		0,56	[obecna praca]
60P ₂ O ₅ - 10Al ₂ O ₃ - 20K ₂ O - 10BaO - 1Tb ₂ O ₃	Tb ³⁺	2,07	[207]
58NaPO ₃ - 11BaF ₂ - 26GdF ₃ - 5TbF ₃		3,50	[180]
60P ₂ O ₅ - 4B ₂ O ₃ - 8Al ₂ O ₃ - 10K ₂ O - 18BaO - 5Tb ₂ O ₃		2,90	[86]
45P ₂ O ₅ - 45PbO - 9,5Ga ₂ O ₃ - 0,5Tb ₂ O ₃		2,85	[obecna praca]
20Na ₂ O - 40PbCl ₂ - 40P ₂ O ₅	Er ³⁺	2,5	[208]
92NAP - (8-x)Al ₂ O ₃ - (x)Er ₂ O ₃		0,97-7,86	[209]
67P ₂ O ₅ - 14Al ₂ O ₃ - 14Li ₂ O - 1K ₂ O - 4(Yb ₂ O ₃ + Er ₂ O ₃)		7,9	[210]
45P ₂ O ₅ - 45PbO - 9,5Ga ₂ O ₃ - 0,5Er ₂ O ₃		1,85 (⁴ I _{13/2}) 0,007 (⁴ S _{3/2})	[obecna praca]

Szczegółowo przeanalizowano kinetykę zaniku luminescencji jonów Tb^{3+} w matrycy ołowiowo-fosforanowej. Krzywa zaniku luminescencji dla poziomu 5D_3 wykazuje pojedynczo-wykładniczy charakter ze względu na niskie stężenia aktywatora (Tb^{3+}) oraz brak procesów przekazywania energii pomiędzy jonami terbu. Jak wynika z przeprowadzonych badań, gdy stężenie jonów Tb^{3+} w matrycy wzrasta, postać krzywej zaniku luminescencji staje się niewykładnicza. Zwiększa się ponadto udział oddziaływań Tb^{3+} - Tb^{3+} , co w rezultacie powoduje wygaszenie emisji związanej z przejściem z poziomu wzbudzonego 5D_3 na niżej leżące poziomy jonów terbu. Wartość czasu życia dla poziomu 5D_3 wyraźnie obniża się wraz ze wzrostem stężenia aktywatora (Tb^{3+}). Odminną sytuację zaobserwowano w przypadku analizy czasu życia poziomu 5D_4 jonów terbu w szklach ołowiowo-fosforanowych. Zarejestrowana krzywa zaniku luminescencji dla próbki z niższym stężeniem jonów Tb^{3+} (0,25 %mol) ma charakter funkcji wykładniczej. Wraz ze wzrostem stężenia jonów terbu czas życia poziomu 5D_4 również wzrasta. Warto zwrócić uwagę na fakt, że krzywa zaniku emisji zarejestrowana dla szkła zawierającego 1 %mol jonów Tb^{3+} wykazuje bardzo krótki i praktycznie niewykrywalny czas narastania, a następnie zanik charakterystyczny dla wzbudzenia rezonansowego. Podobne wyniki przedstawiono w pracy dotyczącej szkieł krzemianowych domieszkowanych jonami Tb^{3+} , dla których zaobserwowane zjawiska wyjaśniono na podstawie modelu przekazywania energii donor-akceptor [211]. W przypadku oddziaływań donor-akceptor część energii wzbudzenia może być utracona w tzw. procesie relaksacji krzyżowej, poprzez poziomy pośredniczące. We wzbudzonym jonie Tb^{3+} (donor) zachodzi przekazywanie energii na niższe poziomy, na skutek przejścia ($^5D_3 \rightarrow ^5D_4$), natomiast w niewzbudzonym sąsiednim jonie Tb^{3+} (akceptor) następuje przekazanie energii na wyższe stany w wyniku przejścia $^7F_6 \rightarrow ^7F_0$. Szybkość relaksacji niepromienistej zależy od odległości pomiędzy oddziaływującymi jonami terbu, jak również od różnicy energii pomiędzy przejściami zachodzącymi podczas tego procesu. Dla takich par jonów Tb^{3+} - Tb^{3+} proces przekazywania energii wpływa na obniżenie wartości czasu zaniku luminescencji z poziomu 5D_3 . Jednocześnie obserwuje się wzrost czasu zaniku luminescencji związanego z emisją z niżej leżącego poziomu 5D_4 jonów Tb^{3+} [211]. Analiza krzywej zaniku luminescencji jest punktem wyjścia do dokładnego opisu oddziaływań pomiędzy sprzężonymi parami jonów Tb^{3+} . Z dotychczasowych badań wynika, że zastosowany dla szkieł zawierających jony Tb^{3+} model jest źródłem informacji o jonie donorowym jak i jonie akceptorowym [212].

Może być zatem stosowany do analizy mechanizmu przekazywania energii wzbudzenia poprzez parę oddziaływujących jonów aktywatora.

Dla badanych układów na bazie PbO-P₂O₅ domieszkowanych jonami terbu dokonano analizy oceny wzajemnego oddziaływania aktywator-aktywator z wykorzystaniem modelu Inokuti-Hirayama [202]. Model ten zastosowano z powodzeniem do opisu procesu przekazywania energii pomiędzy jonami Tb³⁺ w szklach tellurynowych [214]. W oparciu o kinetykę zaniku luminescencji z poziomu ⁵D₃ i ⁵D₄ jonów Tb³⁺ w szklach ołowiowo-fosforanowych w ramach modelu Inokuti-Hirayama wyznaczono parametry oddziaływania donor-akceptor oraz krytyczny promień oddziaływania korzystając z poniższych zależności:

$$I(t) = I_0 \exp \left[-\left(\frac{t}{\tau_m}\right) - \alpha \left(\frac{t}{\tau_m}\right)^{3/s} \right] \quad (6)$$

gdzie: $I(t)$ - intensywność luminescencji po wzbudzeniu impulsowym, τ_m - czas życia donora w nieobecności akceptora, $s = 6$ dla oddziaływania typu dipol - dipol. Parametr α określa się następującym wzorem:

$$\alpha = \frac{4}{3} \pi \Gamma (1 - 3/s) N_A R_0^3 \quad (7)$$

gdzie: Γ - funkcja gamma Eulera, N_A - stężenie akceptora, R_0 - krytyczny promień oddziaływania zdefiniowany jak o odległość donor - akceptor, dla której szybkość przekazania energii do akceptora jest równoważna prędkości zaniku luminescencji donora.

Parametr sprzężenia typu dipol-dipol określa się natomiast z zależności:

$$C_{D-A} = \frac{R_0^3}{\tau_m} \quad (8)$$

Parametr C_{D-A} i zmierzony czas życia emisji τ_m służą do wyznaczenia prawdopodobieństwa transferu energii W_{D-A} z zależności:

$$W_{D-A} = \frac{C_{D-A}}{R_0^3} \quad (9)$$

Analiza krzywych zaniku luminescencji z poziomu ⁵D₃ i ⁵D₄ (Tb³⁺) w ramach modelu Inokuti-Hirayama, na podstawie powyższych zależności pozwoliła wyznaczyć parametr oddziaływania C_{D-A} , prawdopodobieństwo transferu energii W_{D-A} oraz krytyczny promień oddziaływania R_0 . Wyniki analizy oceny wzajemnego oddziaływania aktywator - aktywator z wykorzystaniem modelu Inokuti-Hirayama przedstawiono w Tabeli 9. Model ten nie został zastosowany dla krzywej zaniku luminescencji

z poziomu 5D_4 w szkłe ołowiowo-fosforanowym zawierającym wyższe stężenie aktywatora, ze względu na obecność pierwotnego czasu narastania, co zostało omówione wcześniej.

Tabela 9. Parametry N_A , α , τ_m , R_0 , C_{D-A} , W_{D-A} dla szkieł ołowiowo-fosforanowych domieszkowanych jonami Tb^{3+} .

Parametry	poziom 5D_4 jonów Tb^{3+} (0,25 %mol)	poziom 5D_3 jonów Tb^{3+} (0,25 %mol)	poziom 5D_3 jonów Tb^{3+} (1 %mol)
N_A [10^{20} ion cm^{-1}]	0,76	0,76	3,03
α	0,10	0,05	0,30
τ_m [ms]	2,58	0,65	0,35
R_0 [Å]	5,62	4,46	5,11
C_{D-A} [10^{-40} $cm^6 s^{-1}$]	12,2	12,1	44,5
W_{D-A} [s^{-1}]	387	1537	2500

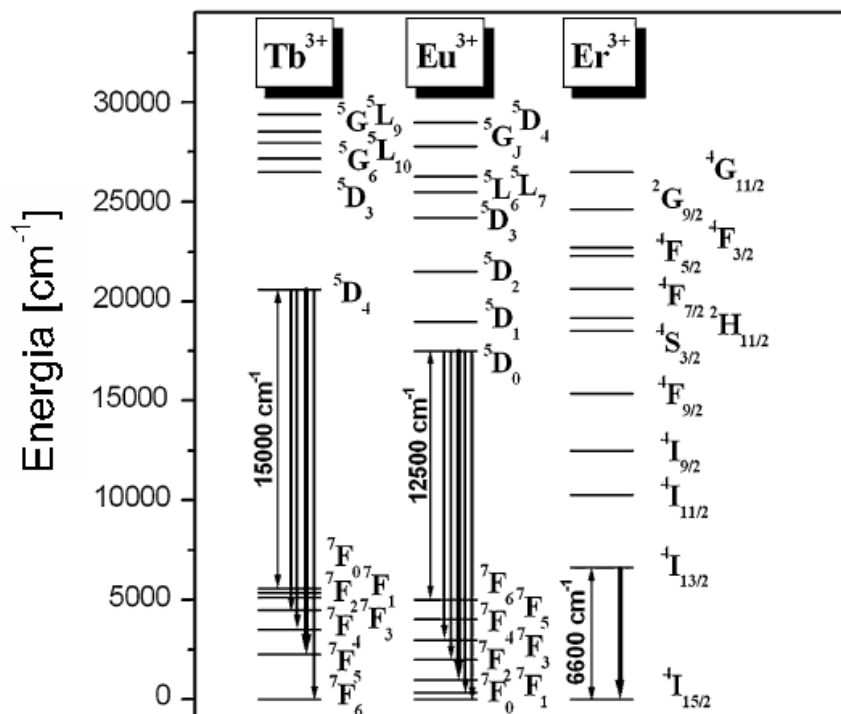
Wyznaczona wartość krytycznego promienia oddziaływania R_0 waha się od 4,46Å do 5,62 Å. Dodatkowo wyniki dopasowania krzywych zaniku luminescencji z poziomu wzbudzonego 5D_3 jak i 5D_4 jonów Tb^{3+} dla próbek o niższym stężeniu wskazują, że parametr oddziaływania donor-akceptor C_{D-A} wynosi $12,15 \pm 0,05$ [w $10^{-40} cm^6 s^{-1}$]. Co więcej wartość tego parametru wzrasta wraz ze wzrostem stężenia aktywatora. Jednak najważniejszym parametrem jest prawdopodobieństwo transferu energii W_{D-A} . W przypadku, gdy stężenie jonów Tb^{3+} jest stosunkowo niskie, prawdopodobieństwo transferu energii dla poziomu 5D_4 oraz 5D_3 wynosi odpowiednio $387 s^{-1}$ i $1537 s^{-1}$. Parametr W_{D-A} jest wyższy dla poziomu 5D_3 niż dla poziomu 5D_4 , ze względu na znacznie mniejszą odległość pomiędzy poziomami 5D_3 i 5D_4 w porównaniu z różnicą energii między poziomem wzbudzonym 5D_4 a niżej leżącym poziomem 7F_0 jonów Tb^{3+} . Wartość prawdopodobieństwa transferu energii W_{D-A} jest wyższa dla poziomu 5D_3 - wzrasta od $1537 s^{-1}$ do $2500 s^{-1}$ wraz ze wzrostem stężenia terbu. W związku ze zwiększaniem się oddziaływań aktywator - aktywator, obserwuje się wzrost procesów relaksacji krzyżowej. W rezultacie intensywność pasm związanych z niebieską luminescencją jest znacznie niższa w porównaniu do emisji zielonej odpowiadającej przejściu $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$.

Dalsze badania przy wykorzystaniu modelu Inokuti-Hirayama wykazały, że szybkości transferu energii W_{D-A} między donorem i akceptorem otrzymane dla jonów Tb^{3+} , Eu^{3+} oraz Er^{3+} w matrycy ołowiowo-fosforanowej są stosunkowo małe (Tabela 10).

Tabela 10. Parametry N_A , α , τ_m , R_0 , C_{D-A} , W_{D-A} dla szkieł ołowiowo-fosforanowych pojedynczo domieszkowanych jonami Tb^{3+} , Eu^{3+} , Er^{3+} .

Parametry	Tb^{3+} (5D_4)	Eu^{3+} (5D_0)	Er^{3+} ($^4I_{13/2}$)
N_A [10^{20} ion cm^{-1}]	1,52	1,57	1,45
α	0,10	0,60	0,07
R_0 [\AA]	5,62	8,02	4,02
C_{D-A} [10^{-41} $cm^6 s^{-1}$]	1,22	13,2	0,23
ΔE	15000	12500	6600
τ_m [ms]	2,65	2,02	1,85
W_{D-A} [s^{-1}]	387	496	540

Im mniejsze wartości W_{D-A} , tym słabsze procesy samoistnego wygaszania luminescencji trójwartościowych jonów lantanowców. Stwierdzono także, że czas życia poziomu wzbudzonego jonu lantanowca zwiększa się, podczas gdy szybkość transferu energii wartości W_{D-A} obniża się ze wzrostem przerwy energetycznej pomiędzy stanem wzbudzonym i stanem niżej leżącym (Rys. 52) w kierunku $Er^{3+} \rightarrow Eu^{3+} \rightarrow Tb^{3+}$ [213].

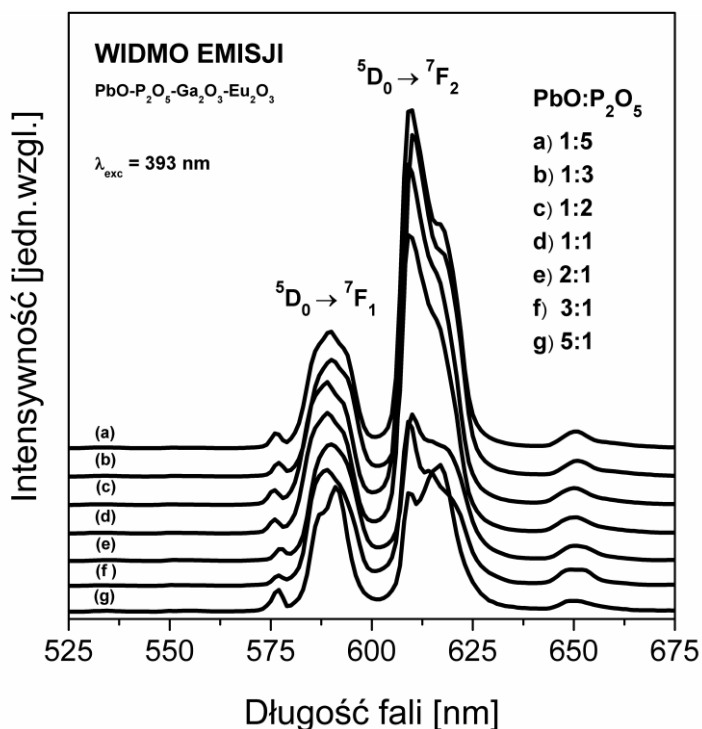


Rys. 52. Schemat energetyczny jonów Tm^{3+} , Eu^{3+} , Er^{3+} .

5.2.2. Wpływ zmiany składu matrycy fosforanowej na właściwości spektroskopowe szkieł na bazie $\text{PbO-P}_2\text{O}_5$

W celu analizy wpływu składu matrycy na właściwości optyczne szkieł ołowiowo-fosforanowych zbadano właściwości serii szkieł domieszkowanych jonami Eu^{3+} , w których zmieniano stosunek molowy $\text{PbO:P}_2\text{O}_5$. W szczególności określono wpływ zmiany stężenia tlenku ołowiu(II) w szkle na wartość współczynnika intensywności fluorescencji R. Wyznaczono także czas życia poziomu wzbudzonego jonów europu w zależności od stosunku molowego $\text{PbO:P}_2\text{O}_5$.

Zarejestrowano widma luminescencji szkieł ołowiowo-fosforanowych domieszkowanych jonami Eu^{3+} przy wzbudzeniu promieniowaniem o długości fali 393 nm. Na widmach zaobserwowano charakterystyczne pasma emisji odpowiadające przejściom $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_j$ (Rys. 53). Analizowano w szczególności przejścia $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ oraz $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ jonów europu.

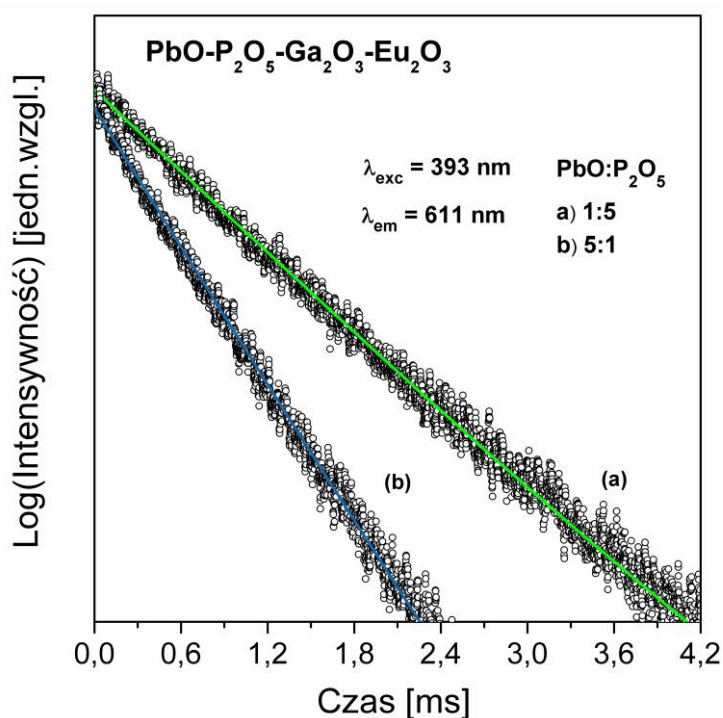


Rys. 53. Widma emisji jonów Eu^{3+} w szklach ołowiowo-fosforanowych.

Otrzymane wyniki jednoznacznie pokazują, że wraz ze wzrostem stężenia tlenku metalu ciężkiego w matrycy zmienia się stosunek intensywności emisji czerwonej (611 nm) związanej z przejściem $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ do emisji pomarańczowej (590 nm) związanej z przejściem $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$. Wartość współczynnika intensywności fluorescencji R maleje

wraz ze zmianą stosunku molowego $\text{PbO}:\text{P}_2\text{O}_5$ od 1:5 do 1:1. Wraz ze wzrostem udziału tlenku ołowiu(II) w składzie szkła następuje jednak nieznaczny wzrost wartości współczynnika R . Istotna zależność pomiędzy wartością współczynnika intensywności fluorescencji a stosunkiem molowym $\text{PbO}:\text{P}_2\text{O}_5$ związana jest z rolą jaką pełni tlenek ołowiu(II) w matrycy szklistej. W zależności od składu chemicznego badanego układu, PbO może pełnić rolę tlenku modyfikującego lub tlenku szkłotwórczego. Badania szkieł na bazie $\text{ZnO-PbO-P}_2\text{O}_5$ [178] wykazały, że w układach o niskim stężeniu tlenku metalu ciężkiego, PbO stanowi modyfikator więźby szkła, tworzący niemożliwe połączenia z jonami O^{2-} występującymi w matrycy. Natomiast jeżeli w układzie zawartość tlenku ołowiu(II) jest wysoka wówczas dodatkowo tlenek ten pełni rolę tlenku szkłotwórczego w matrycy. Wcześniejsze badania szkieł na bazie PbO i P_2O_5 potwierdziły istnienie zależności pomiędzy rolą tlenku metalu ciężkiego (modyfikującą/szkłotwórczą) a stosunkiem molowym $\text{PbO}:\text{P}_2\text{O}_5$ [128]. Prowadzone badania otrzymanych szkieł wykazały jednoznacznie, że współczynnik intensywności fluorescencji R (Eu^{3+}) jest dobrze skorelowany ze zmianami strukturalnymi w omawianych szklach ołowiowo-fosforanowych. W układach, dla których tlenek ołowiu(II) pełni rolę modyfikatora ($\text{PbO} < 50 \text{ \%mol}$) współczynnik R maleje wraz ze wzrostem stężenia PbO w matrycy, co związane jest ze zwiększeniem symetrii lokalnego otoczenia wokół jonów europu. W przeciwnym wypadku, kiedy tlenek ołowiu(II) jest tlenkiem szkłotwórczym ($\text{PbO} > 50 \text{ \%mol}$), współczynnik intensywności fluorescencji R nieznacznie wzrasta wraz ze wzrostem udziału PbO w matrycy szklistej. W konsekwencji wzrasta udział charakteru kowalencyjnego wiązania pomiędzy jonami Eu^{3+} a otaczającymi go ligandami.

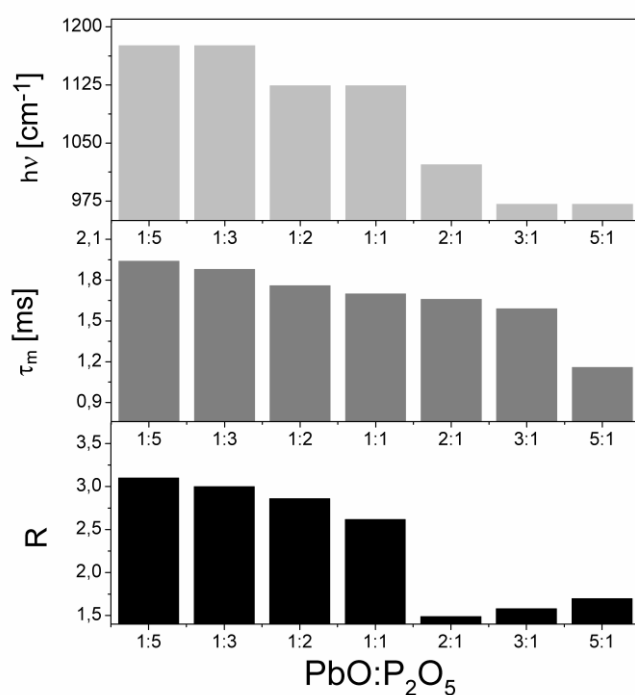
Zbadano również wpływ stosunku molowego $\text{PbO}:\text{P}_2\text{O}_5$ na kinetykę zaniku luminescencji. W tym celu zarejestrowano krzywe zaniku luminescencji z poziomu wzbudzonego $^5\text{D}_0$ jonów europu, które przedstawiono na Rys. 54. Na ich podstawie wyznaczono czasy życia poziomu $^5\text{D}_0$ w zależności od stężenia tlenku metalu ciężkiego w matrycy. Wykazano, że czas zaniku luminescencji nieznacznie maleje wraz ze wzrostem udziału PbO w matrycy od 1:5 do 5:1. Dodatkowo wysokie stężenie tlenku ołowiu(II) w układzie szklistym istotnie obniża wartość czasu życia τ_m . Otrzymana zależność potwierdza, że wysokie stężenie tlenku metalu ciężkiego w szklach fosforanowych wpływa na obniżenie wartości czasu życia poziomu wzbudzonego trójwartościowych jonów europu.



Rys. 54. Krzywe zaniku luminescencji dla jonów Eu^{3+} w szklach ołowiowo-fosforanowych.

Zgodnie z wcześniejszymi badaniami czas zaniku luminescencji jonów pierwiastków ziem rzadkich silnie zależy od energii fononowej matrycy szklistej [215]. Obecność fluorków w układzie powoduje obniżenie energii fononowej, a tym samym czas życia poziomu wzbudzonego wydłuża się w związku z mniejszą szybkością relaksacji wielofononowej oraz wyższą wydajnością kwantową. W przypadku otrzymanych szkieł ołowiowo-fosforanowych obserwujemy przeciwną zależność. Wartość czasu zaniku luminescencji z poziomu $^5\text{D}_0$ (Eu^{3+}) ulega obniżeniu, podczas gdy energia fononowa matrycy szklistej maleje wraz ze wzrostem stężenia PbO. Przyjmuje się, że liczba fononów potrzebna do pokrycia przerwy energetycznej pomiędzy dwoma poziomami wzbudzonymi jonów pierwiastków ziem rzadkich maleje w tym samym kierunku, w którym wzrasta wartość energii fononowej matrycy. Ze względu na znacznie większą przerwę energetyczną pomiędzy poziomem $^5\text{D}_0$, a następnym niżej leżącym poziomem $^7\text{F}_6$ jonów Eu^{3+} , w porównaniu z wartością energii fononowej badanych szkieł ołowiowo-fosforanowych, do pokrycia przerwy pomiędzy poziomami wzbudzonymi potrzebnych jest więcej niż 10 fononów. W konsekwencji dominują procesy relaksacji promienistej z poziomu $^5\text{D}_0$ jonów europu. Wyniki badań eksperymentalnych wskazują, że szybkość relaksacji promienistej z poziomu wzbudzonego $^5\text{D}_0$ jonów Eu^{3+} zwiększa się wraz ze wzrostem udziału tlenku metalu ciężkiego w matrycy szklistej.

W następstwie czas życia poziomu 5D_0 , jako odwrotność szybkości relaksacji promienistej, maleje wraz ze zwiększeniem zawartości tlenku metalu ciężkiego w szklach w kierunku $PbO-SiO_2 \rightarrow PbO-GeO_2 \rightarrow PbO-TeO_2$. Podane zależności zbadano dla nieorganicznych szkieł domieszkowanych jonami Eu^{3+} w funkcji składu matrycy [216]. Podobną relację zaobserwowano w przypadku otrzymanych szkieł ołowiowo-fosforanowych. Wyznaczona wartość czasu zaniku luminescencji z poziomu 5D_0 jonów europu maleje wraz ze wzrostem stężenia tlenku ołowiu(II) w szklach ołowiowo-fosforanowych oraz z obniżeniem energii fononowej matrycy [217]. Wskutek tego wartość czasu życia poziomu 5D_0 jonów Eu^{3+} maleje wraz ze zmianą stosunku molowego $PbO:P_2O_5$ w zakresie od 1:5 do 5:1. Na rysunku 55 przedstawiono wpływ stosunku molowego $PbO:P_2O_5$ na parametry spektroskopowe jonów europu w badanych szklach.



Rys. 55. Wpływ stosunku molowego $PbO:P_2O_5$ na parametry spektroskopowe jonów Eu^{3+} w szklach ołowiowo-fosforanowych.

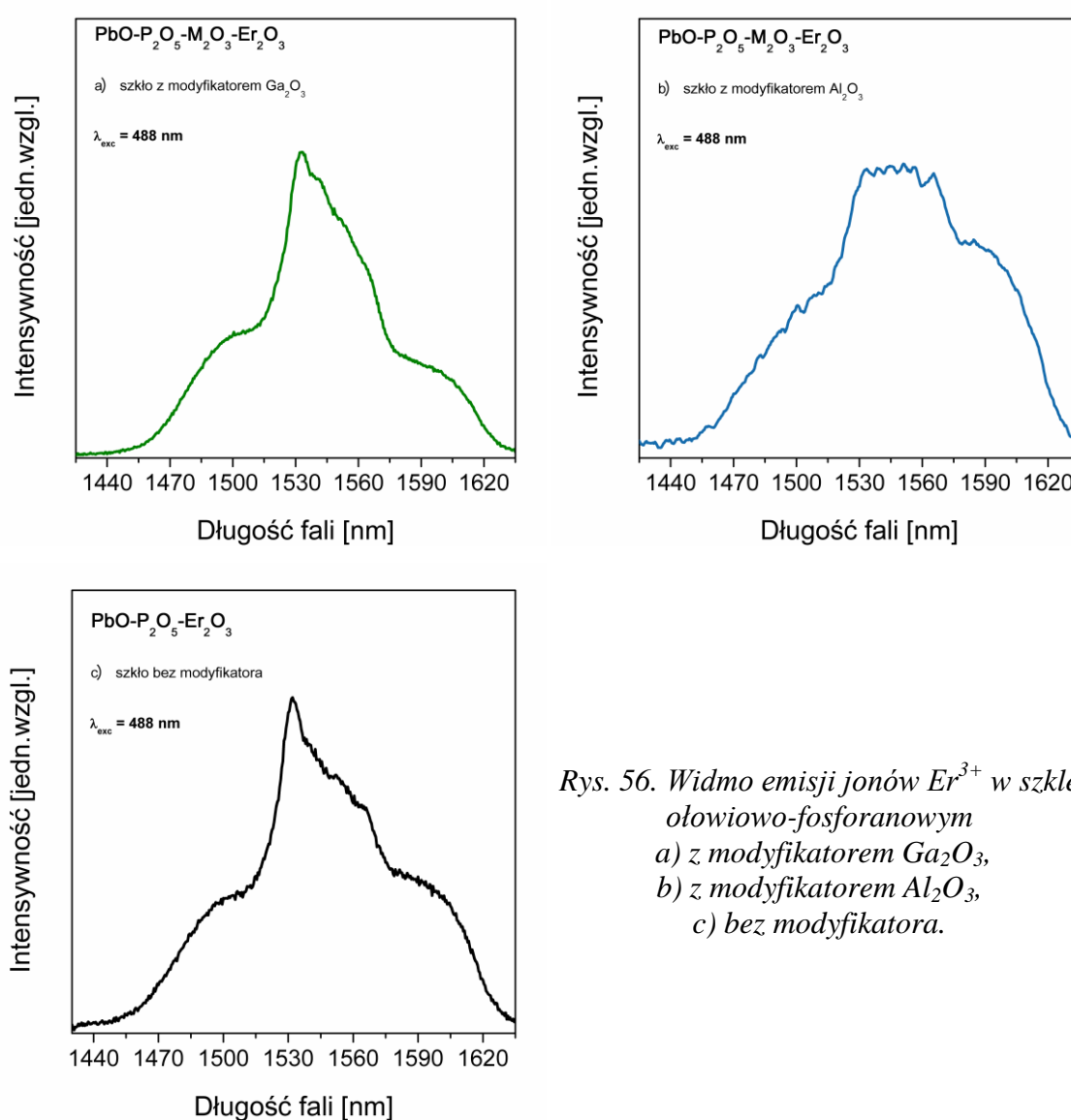
5.2.3. Wpływ modyfikatorów tlenkowych M_2O_3 oraz fluorkowych MF_2 na właściwości spektroskopowe szkieł na bazie $PbO-P_2O_5$

Właściwości luminescencyjne jonów Ln^{3+} w szklach nieorganicznych zależą między innymi od składu chemicznego matrycy szklistej oraz wzajemnych relacji ilościowych i jakościowych składników, w tym od obecności modyfikatorów. Przeprowadzono zatem szczegółową analizę wpływu wybranych tlenków modyfikujących M_2O_3 ($M = Al, Ga$) na właściwości spektroskopowe szkieł ołowiowo-fosforanowych zawierających wybrane jony lantanowców (Er^{3+}). Zmierzono widma luminescencji jonów Er^{3+} w zakresie bliskiej podczerwieni oraz kinetykę ich zaniku. Wyznaczono istotne parametry spektroskopowe, takie jak szerokość spektralna pasma emisyjnego $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ oraz czas życia poziomu wzbudzonego $^4I_{13/2}$ jonów erbu. Dodatkowo zbadano wpływ stężenia fluorku ołowiu(II) na właściwości spektroskopowe szkieł na bazie $PbO-P_2O_5$. Zarejestrowano widma luminescencji dla szkieł pojedynczo aktywowanych jonami Eu^{3+} i Er^{3+} . Dokonano analizy kinetyki zaniku luminescencji.

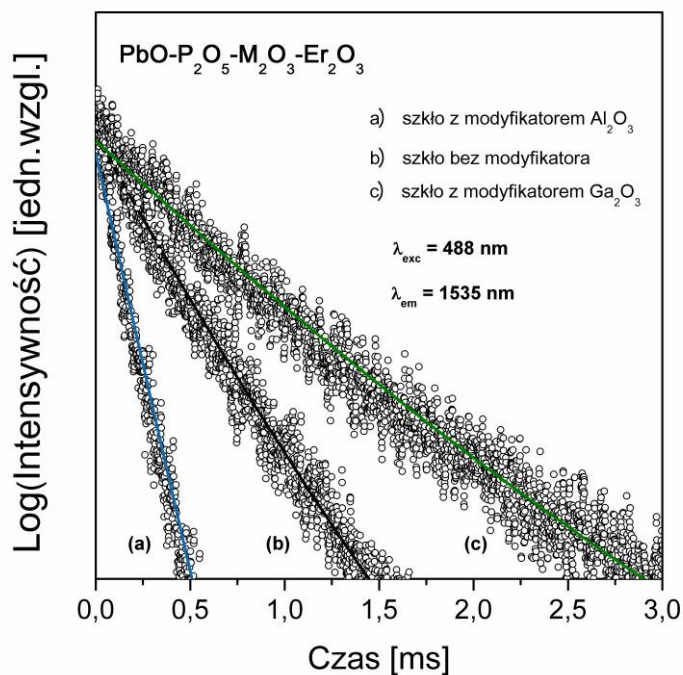
Widma emisji jonów erbu w szklach ołowiowo-fosforanowych zawierających modyfikator tlenkowy M_2O_3 ($M = Al, Ga$) zarejestrowano w zakresie 1400-1650 nm przy wzbudzeniu długością fali 488 nm (Rys. 56). Niezależnie od modyfikatora występującego w matrycy szklistej na widmach emisji obserwowano intensywne pasmo położone przy 1535 nm. Pasma to odpowiada głównemu przejściu laserowemu $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ jonów erbu. Widoczne jest znaczne poszerzenie pasma emisyjnego w kierunku: próbka z Ga_2O_3 → próbka bez modyfikatora → próbka z modyfikatorem Al_2O_3 . Dokonano dokładnej analizy parametrów spektroskopowych poprzez wyznaczenie wartości szerokości spektralnej ($\Delta\lambda$) pasma odpowiadającego przejściu $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ jonów Er^{3+} . Wyznaczone wartości $\Delta\lambda$ dla wszystkich badanych układów wskazują na silną zależność szerokości spektralnej pasma przy 1,5 μm od obecności modyfikatora tlenkowego M_2O_3 . Wartość $\Delta\lambda$ jest zdecydowanie większa dla układu z modyfikatorem Al_2O_3 niż dla układu zawierającego Ga_2O_3 oraz próbki szkła bez modyfikatora. Ponadto w przypadku szkieł ołowiowo-fosforanowych różnica pomiędzy wartością szerokości spektralnej dla próbki z modyfikatorem Ga_2O_3 oraz próbki bez modyfikatora jest relatywnie mała.

Zarejestrowano krzywe zaniku luminescencji dla badanych układów przy $\lambda_{exc} = 488$ nm oraz $\lambda_{em} = 1535$ nm. Zmierzone krzywe zaniku mają charakter wykładniczy, ze względu na brak procesów przeniesienia energii między jonami erbu.

Związane jest to ze stosunkowo niskim (1 %mol) stężeniem jonów Er^{3+} w badanych układach na bazie $\text{PbO-P}_2\text{O}_5$ (Rys. 57). Na podstawie otrzymanych krzywych wyznaczono czas życia poziomu wzbudzonego $^4\text{I}_{13/2}$ jonów Er^{3+} . Interesujący jest fakt, że wartość czasu życia krytycznie zależy od wprowadzonego do matrycy modyfikatora tlenkowego M_2O_3 . Czas zaniku luminescencji z poziomu $^4\text{I}_{13/2}$ jonów erbu dla próbki z Ga_2O_3 w porównaniu układem zawierającym Al_2O_3 jest znacząco dłuższy. Jednoznacznie wykazano, że czas życia poziomu $^4\text{I}_{13/2}$ jonów erbu w szklach ołowiowo-fosforanowych z modyfikatorem tlenkowym M_2O_3 jest zróżnicowany w stosunku do τ_m wyznaczonego dla próbki szkła bez modyfikatora



Rys. 56. Widmo emisji jonów Er^{3+} w szkle ołowiowo-fosforanowym
a) z modyfikatorem Ga_2O_3 ,
b) z modyfikatorem Al_2O_3 ,
c) bez modyfikatora.



Rys. 57. Krzywe zaniku luminescencji dla jonów Er^{3+} w szkle ołowiowo-fosforanowym a) z modyfikatorem Al_2O_3 , b) bez modyfikatora, c) z modyfikatorem Ga_2O_3 .

W przeciwieństwie do kierunku zmian szerokości pasma emisyjnego $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, czas życia poziomu $^4\text{I}_{13/2}$ jonów erbu maleje w kierunku: próbka z modyfikatorem $\text{Ga}_2\text{O}_3 \rightarrow$ próbka bez modyfikatora \rightarrow próbka z modyfikatorem Al_2O_3 . Wpływ wybranych modyfikatorów tlenkowych na parametry spektroskopowe jonów Er^{3+} w szkle ołowiowo-fosforanowym przedstawiono w Tabeli 11.

Tabela 11. Wpływ modyfikatorów M_2O_3 na parametry spektroskopowe jonów erbu.

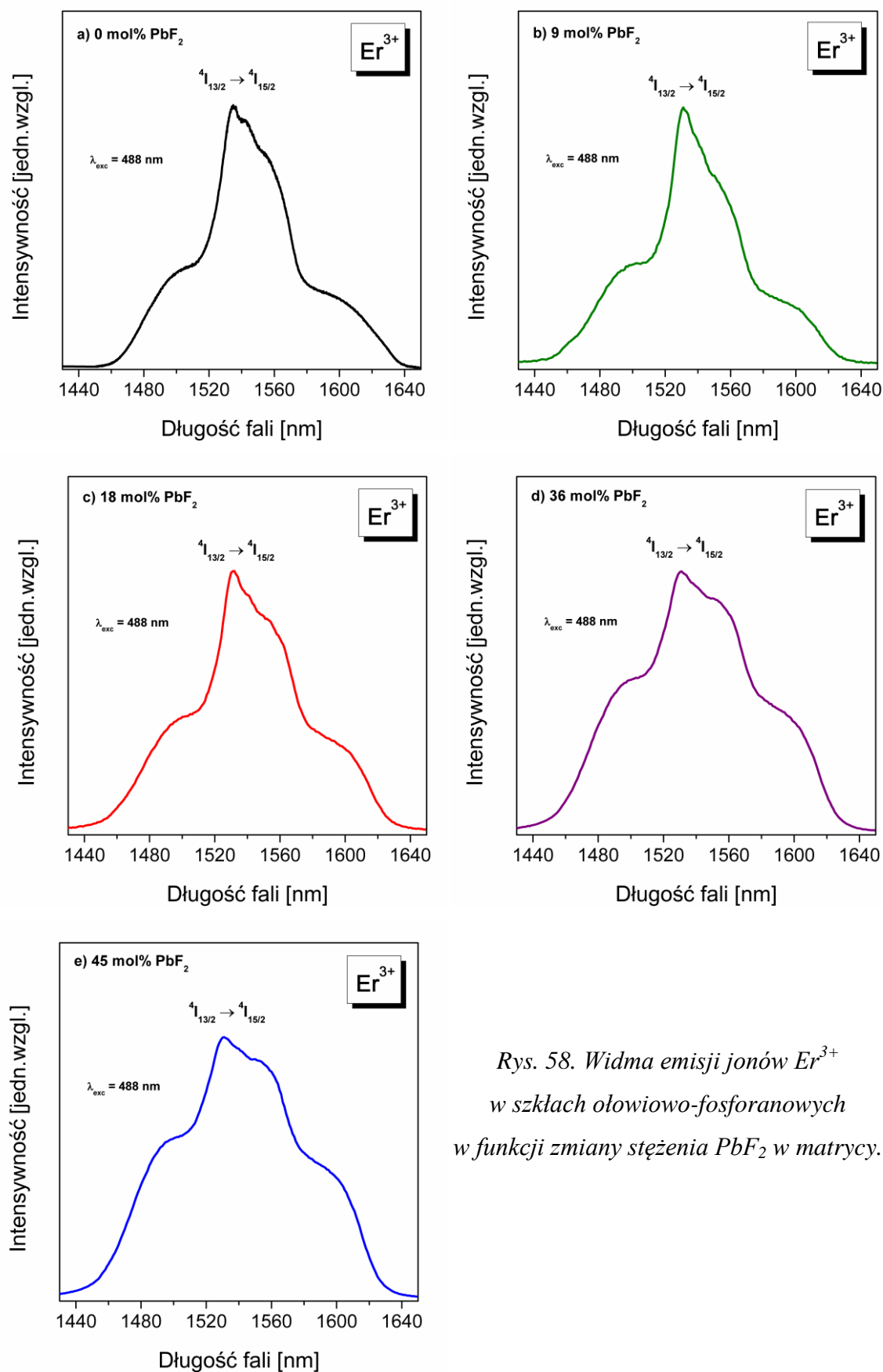
Ln^{3+}	M_2O_3	$\Delta\lambda \text{ [nm]}$	$\tau_m \text{ [ms]}$
Er^{3+}	-	58	1,3
	Al_2O_3	108	0,6
	Ga_2O_3	52	2,5

Obserwowana zmiana wartości parametrów spektroskopowych jonów Er^{3+} w układach fosforanowej związana jest z obecnością tlenkowych modyfikatorów, które pełnią funkcje czynników sprzyjających krystalizacji matrycy co potwierdzono w badaniach lokalnej struktury otrzymanych szkieł [218].

Badania prowadzone przez innych Autorów [219-222] potwierdzają, że zarówno wartość szerokości spektralnej oraz czasu zaniku luminescencji zależą od lokalnej

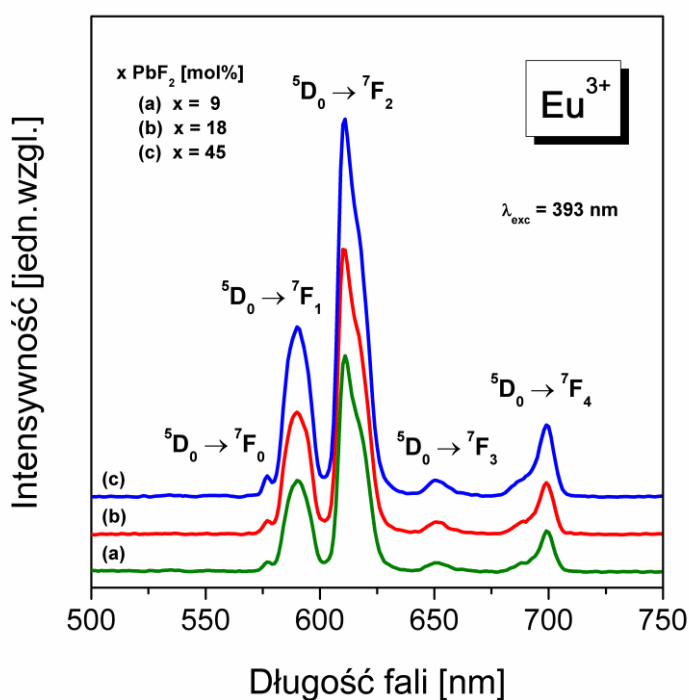
struktury szkieł. Wcześniej opublikowane wyniki badań dla układów fosforanowych podwójnie domieszkowanych jonami Er^{3+} oraz Yb^{3+} pokazują, że wartość $\Delta\lambda$ jest niższa dla próbek szklano-ceramicznych w porównaniu do szkieł wyjściowych. Dodatkowo układy te charakteryzują się długim czasem zaniku luminescencji, jeżeli jony domieszki optycznie aktywnej (Er^{3+}) znajdują się w fazie krystalicznej [219]. Z drugiej strony wyniki wskazują, że wprowadzenie do matrycy boranowej fluorków takich jak PbX_2 ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$ lub Br) zmienia sferę koordynacyjną wokół jonów erbu. W konsekwencji wartość szerokości spektralnej pasma odpowiadającego przejściu $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ maleje w kierunku $\text{Br} \rightarrow \text{Cl} \rightarrow \text{F}$, natomiast czas życia poziomu $^4\text{I}_{13/2}$ jonów Er^{3+} wydłuża się w tym samym kierunku [220]. Parametry spektroskopowe jonów erbu zależą ponadto od stężenia domieszki optycznie aktywnej w matrycy szkła. Luo i współpracownicy [221] w swoich badaniach zaobserwowali znaczące poszerzenie pasma emisji wraz ze wzrostem stężenia jonów Er^{3+} w szklach bizmutowo-krzemianowych. Jednak wartość czasu życia poziomu $^4\text{I}_{13/2}$ ulega obniżeniu wraz ze wzrostem zawartości jonów Er^{3+} w matrycy. Z tego punktu widzenia wartość parametrów spektroskopowych takich jak szerokość spektralna pasma oraz czas zaniku luminescencji silnie zależą od składu matrycy szkła. Jednocześnie czas życia poziomu wzbudzonego jest związany z energią fononową matrycy. Według badań prowadzonych przez Ling i współpracowników [222] zmiana stosunku $\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{B}_2\text{O}_3$ prowadzi do obniżenia energii fononowej matrycy, co skutkuje wydłużeniem czasu zaniku luminescencji. W związku z powyższym, wzrost czasu życia poziomu $^4\text{I}_{13/2}$ jonów Er^{3+} w badanych szklach ołowiowo-fosforanowych prawdopodobnie wynika z faktu, że obecność modyfikatora Ga_2O_3 w matrycy powoduje obniżenie energii fononowej, a tym samym wzrost czasu zaniku luminescencji. Interesującym jest fakt, że energia fononowa Al_2O_3 (870 cm^{-1}) [223] jest niższa w porównaniu z wartością dla Ga_2O_3 , a mimo to wyznaczony czas życia poziomu $^4\text{I}_{13/2}$ jonów Er^{3+} dla układu z modyfikatorem Al_2O_3 jest niższy.

Wpływ stężenia PbF_2 na właściwości optyczne szkieł ołowiowo-fosforanowych zbadano dla układów pojedynczo domieszkowanych jonami erbu oraz europu. Dla serii układów fosforanowych domieszkowanych jonami Er^{3+} o różnym stężeniu PbF_2 zarejestrowano widma emisji w zakresie bliskiej podczerwieni przy wzbudzeniu falą o długości 488 nm (Rys. 58).



Rys. 58. Widma emisji jonów Er^{3+} w szklach ołowiowo-fosforanowych w funkcji zmiany stężenia PbF_2 w matrycy.

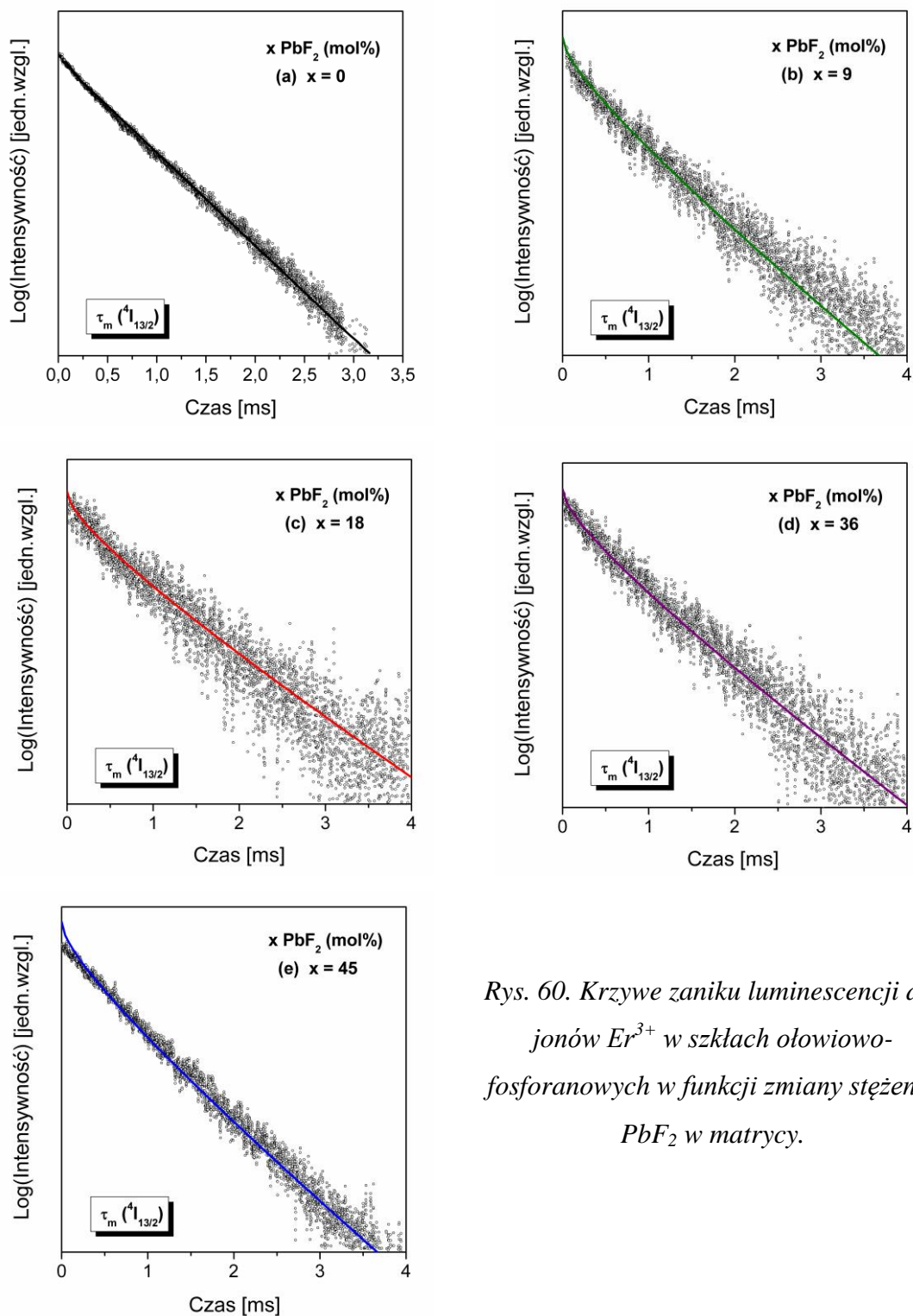
Niezależnie od ilości fluorku ołowiu(II) w matrycy na widmie zaobserwowano pasmo położone przy 1530 nm, odpowiadające głównemu przejściu $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ jonów Er^{3+} , które jest istotne z punktu widzenia zastosowania układów jako wzmacniaczy optycznych. Dla scharakteryzowania materiałów optycznych niezbędne jest określenie niektórych parametrów spektroskopowych takich jak między innymi szerokość spektralna pasma. Zmierzone widma luminescencji znormalizowano w celu porównania szerokości spektralnej pasma. Wykazano, że wraz ze wzrostem stężenia PbF_2 w układzie fosforanowym następuje wzrost wartości szerokości spektralnej pasma $\Delta\lambda$. Otrzymana zależność wskazuje na zwiększony udział charakteru kowalencyjnego wiązania pomiędzy jonami Er^{3+} a najbliższym otoczeniem. Wpływ PbF_2 na właściwości spektroskopowe szkieł fosforanowych jest odmienny w porównaniu do wyników otrzymanych dla szkieł ołowiowo-boranowych. Dla układów boranowych wzrost stężenia fluorku ołowiu(II) w matrycy powoduje obniżenie szerokości spektralnej [224].



Rys. 59. Widma emisji jonów Eu^{3+} w szklach ołowiowo-fosforanowych w funkcji zmiany stężenia PbF_2 w matrycy.

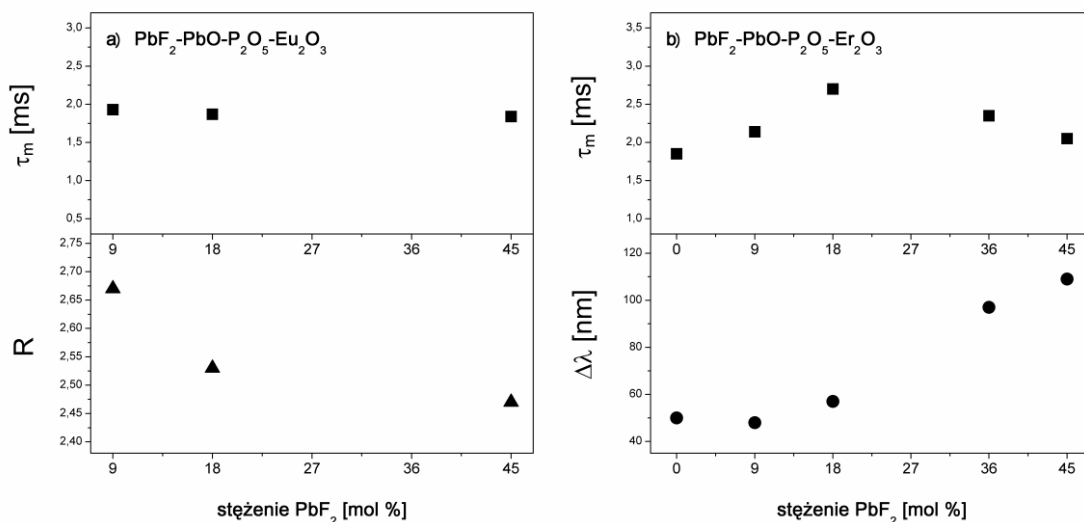
Na rysunku 59 przedstawiono widma luminescencji tlenkowo-fluorkowych szkieł ołowiowo-fosforanowych domieszkowanych jonami europu. Widma zarejestrowano przy wzbudzeniu układów falą o długości 393 nm. Zaobserwowano pięć pasm

emisyjnych odpowiadających przejściom z poziomu wzbudzonego 5D_0 na niżej leżące poziomy 7F_J ($J = 0, 1, 2, 3, 4$) trójwartościowych jonów Eu^{3+} .



Rys. 60. Krzywe zaniku luminescencji dla jonów Er^{3+} w szklach ołowiowo-fosforanowych w funkcji zmiany stężenia PbF_2 w matrycy.

Ważnym parametrem spektroskopowym jest czas zaniku luminescencji z poziomów wzbudzonych jonów lantanowców. Zarejestrowano krzywe zaniku luminescencji dla badanych szkieł ołowiowo-fosforanowych. Analizując wartość czasu życia poziomu wzbudzonego $^4I_{13/2}$ jonów Er^{3+} w funkcji stężenia PbF_2 w matrycy fosforanowej zaobserwowano, że czas zaniku luminescencji silnie zależy od stężenia fluorku ołowiu(II) (Rys. 60). Zmierzony czas życia τ_m wzrasta w kierunku 0 %mol PbF_2 (1,85 ms) \rightarrow 9 %mol PbF_2 (2,24 ms) \rightarrow 18 %mol PbF_2 (2,65 ms) dla próbek w pełni amorficznych, a następnie maleje w przypadku układów z większym stężeniem fluorku ołowiu(II). W związku z powyższym można przypuszczać, że w przypadku badanych szkieł ołowiowo-fosforanowych najbardziej optymalnym stężeniem jest 18 %mol PbF_2 , ze względu na długi czas zaniku luminescencji z poziomu $^4I_{13/2}$ jonów Er^{3+} . W przypadku szkieł domieszkowanych jonami Eu^{3+} wartość czasu życia poziomu 5D_0 praktycznie nie zmienia się wraz ze zmianą stężenia PbF_2 w matrycy [225]. Otrzymane wyniki pozostają w dobrej zgodności z czasem zaniku luminescencji w szklach ołowiowo-boranowych, w których PbO został całkowicie lub częściowo zastąpiony przez fluorek ołowiu(II) [226]. Zależność wybranych parametrów spektroskopowych jonów lantanowców (Eu^{3+} , Er^{3+}) w szklach ołowiowo-fosforanowych od stężenia PbF_2 pokazano na Rys. 61.

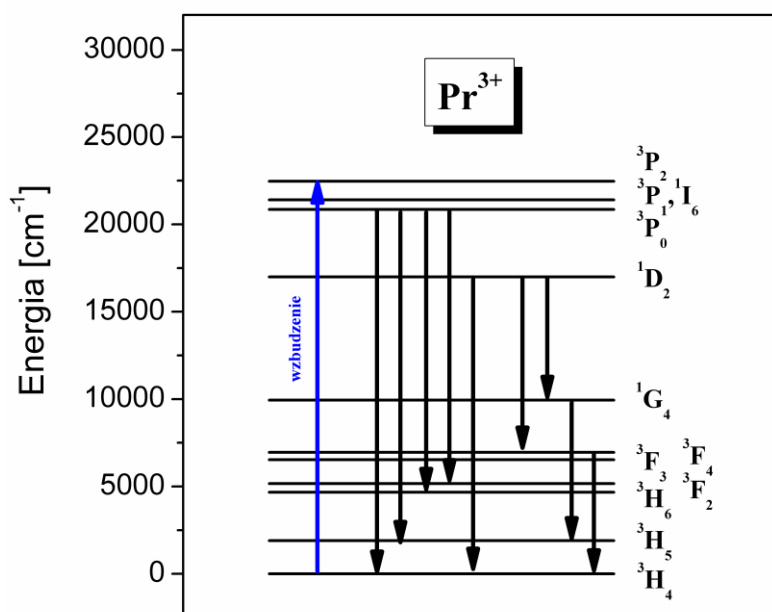


Rys.61. Wpływ stężenia PbF_2 na parametry spektroskopowe jonów a) Eu^{3+} , b) Er^{3+} w szklach ołowiowo-fosforanowych.

5.2.4. Wpływ stężenia aktywatora na właściwości spektroskopowe szkieł w zakresie widzialnym i bliskiej podczerwieni

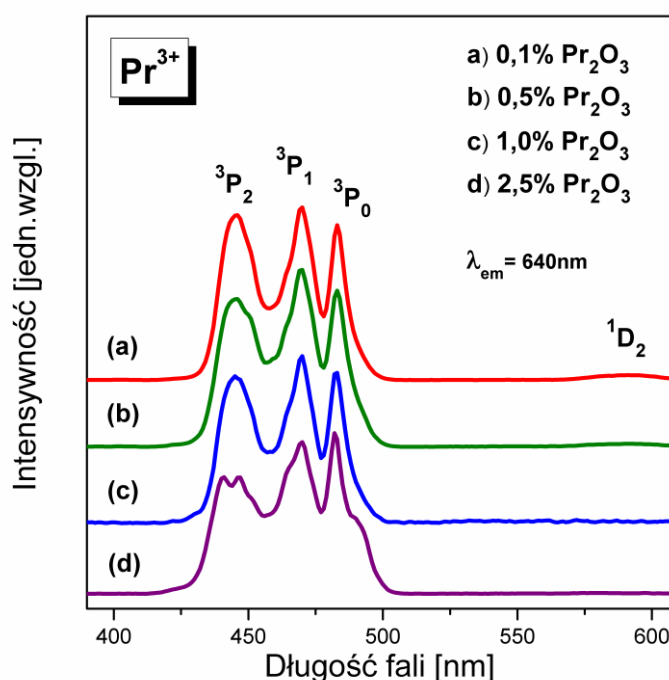
Określono wpływ stężenia aktywatora (jonów domieszki optycznie aktywnej) na właściwości spektroskopowe szkieł ołowiowo-fosforanowych. Jako domieszkę optycznie aktywną wybrano trójwartościowe jony prazeodymu. Zbadano serię szkieł domieszkowanych jonami Pr^{3+} , dla których zmierzono widma wzbudzenia oraz widma emisji w zakresie widzialnym i bliskiej podczerwieni. Dokonano analizy kinetyki zaniku luminescencji z poziomu $^1\text{D}_2$ w funkcji stężenia jonów Pr^{3+} w matrycy szklistej.

Spośród szkieł zawierających jony Ln^{3+} , układy domieszkowane jonami prazeodymu są w szczególności interesujące ze względu na szeroki zakres właściwości emisyjnych [227-231]. Najważniejsze przejścia luminescencyjne przedstawiono na schemacie energetycznym jonów Pr^{3+} (Rys. 62). W zakresie bliskiej podczerwieni wykazano, że szkła zawierające jony prazeodymu charakteryzują się emisją przy 1,3 μm odpowiadającą przejściu $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_5$ [229]. Możliwe jest również uzyskanie luminescencji związanej z przejściem $^3\text{F}_3, ^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{H}_4$ o długości fali 1,6 μm [231]. Ponadto układy domieszkowane jonami Pr^{3+} mogą wykazywać szerokopasmową emisję w zakresie NIR przypisywaną przejściu $^1\text{D}_2 \rightarrow ^1\text{G}_4$. Emisja przy 1,5 μm została potwierdzona dla niektórych szkieł nieorganicznych [63, 64, 230].



Rys. 62. Schemat energetyczny jonów Pr^{3+} .

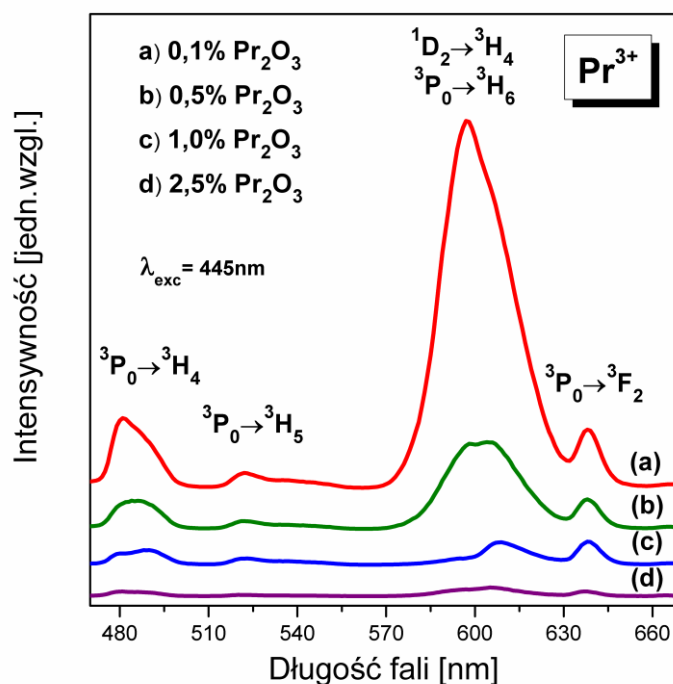
Widma wzbudzenia dla szkieł ołowiowo-fosforanowych pojedynczo domieszkowanych jonami prazeodymu monitorowano falą o długości 640 nm (Rys. 63). Zaobserwowano kilka charakterystycznych pasm związanych z przejściem z poziomu podstawowego 3H_4 jonów Pr^{3+} na wyżej leżące poziomy wzbudzone. Pasma odpowiadające przejściu $^3H_4 \rightarrow ^1D_2$ jest zdecydowanie mniej intensywne w porównaniu z pasmami związanymi z przejściami $^3H_4 \rightarrow ^3P_J$ ($J = 0, 1, 2$). Na podstawie otrzymanych widm wybrano długość fali wzbudzającej badanych układów.



Rys. 63. Widma ekscytacji dla szkieł ołowiowo-fosforanowych domieszkowanych różnym stężeniem jonów Pr^{3+} .

W związku z powyższym, dla szkieł na bazie $PbO-Ga_2O_3-P_2O_5$ domieszkowanych jonami prazeodymu widma luminescencji zostały zarejestrowane przy wzbudzeniu promieniowaniem o długości $\lambda_{exc} = 445$ nm. Na widmach w zakresie widzialnym zaobserwowano kilka pasm związanych z emisją promieniowania z poziomów wzbudzonych 3P_0 oraz 1D_2 jonów Pr^{3+} (Rys. 64). Charakterystyczne szerokie pasmo położone przy około 600 nm odpowiada emisji, która może być przypisana przejściu z poziomu 1D_2 na poziom podstawowy 3H_4 oraz przejściu z poziomu 3P_0 na poziom 3H_6 . Pasma te są zdecydowanie bardziej intensywne niż pasmo emisyjne (485 nm) związane z przejściem $^3P_0 \rightarrow ^3H_4$ jonów prazeodymu. Wykazano również, że wraz ze

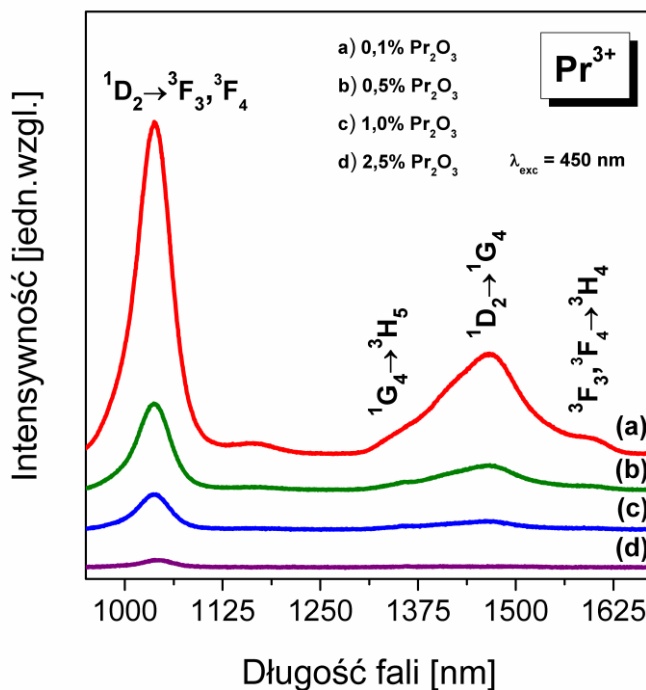
wzrostem stężenia domieszki optycznie aktywnej w matrycy szklistej następuje przesunięcie maksimum pasma emisyjnego przy 600 nm w stronę dłuższych fal. Szczegółowa analiza spektroskopowa wykazała również wygaszanie luminescencji w funkcji stężenia aktywatora. Podobne badania w tym samym zakresie spektralnym przeprowadzili M. Venkateswarlu i współpracownicy [232] dla szkieł ołowiowo-tellurowych zawierających jony prazeodymu.



Rys. 64. Widma emisji w zakresie widzialnym dla szkieł ołowiowo-fosforanowych domieszkowanych różnym stężeniem jonów Pr^{3+} .

Widma emisji w zakresie bliskiej podczerwieni dla szkieł ołowiowo-fosforanowych domieszkowanych jonami Pr^{3+} zarejestrowano również przy wzbudzeniu falą o długości 445 nm (Rys. 65). Niezależnie od stężenia domieszki optycznie aktywnej zaobserwowano kilka pasm związanych z przejściami z poziomów wzbudzonych na niżej leżące poziomy jonów Pr^{3+} . Najbardziej intensywne pasmo położone przy długości fali 1040 nm odpowiada przejściu $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{F}_3, ^3\text{F}_4$. Ponadto otrzymane szkła wykazują silną szerokopasmową emisję w zakresie 1300-1625 nm, która jest wynikiem nakładania się pasm o maksimach przy 1340, 1465 oraz 1600 nm. Obserwowana emisja związana jest odpowiednio z przejściami $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_5$, $^1\text{D}_2 \rightarrow ^1\text{G}_4$ oraz $^3\text{F}_3, ^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{H}_4$ jonów Pr^{3+} . Ze wzrostem stężenia jonów prazeodymu w matrycy następuje wygaszanie zarówno emisji przy 1040 nm jak i szerokopasmowej emisji

w zakresie spektralnym 1300-1625 nm. Wcześniejsze badania przeprowadzone dla szkieł tellurowych wykazały, że wraz ze wzrostem stężenia jonów Pr^{3+} ($< 0,1$ %mol) następuje stopniowy wzrost intensywności zarówno emisji związanej z przejściem $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{F}_3, ^3\text{F}_4$ jak i $^1\text{D}_2 \rightarrow ^1\text{G}_4$. Obniżenie intensywności luminescencji obserwowano dla szkieł z większą ilością jonów optycznie aktywnych ($> 0,1$ %mol Pr^{3+}) [233].



Rys. 65. Widma emisji w zakresie bliskiej podczerwieni dla szkieł ołowiowo-fosforanowych domieszkowanych różnym stężeniem jonów Pr^{3+} .

Tabela 12. Czasy życia poziomu $^1\text{D}_2$ jonów Pr^{3+} w szklach ołowiowo-fosforanowych.

Ln^{3+}	Stężenie [% mol]	τ_m [μs]
Pr^{3+}	0,1	50,5
	0,5	19,0
	1,0	11,4
	2,5	7,1

Przeprowadzono analizę kinetyki zaniku luminescencji z poziomu 1D_2 jonów Pr^{3+} w szklach ołowiowo-fosforanowych. Zarejestrowano krzywe zaniku luminescencji i na ich podstawie wyznaczono czas życia poziomu 1D_2 trójwartościowych jonów Pr^{3+} . Wyniki przedstawiono w Tabeli 12. Czas życia poziomu 1D_2 maleje ze wzrostem stężenia aktywatora. Podobną zależność pomiędzy stężeniem jonów Pr^{3+} a wartością czasu zaniku emisji z poziomu 1D_2 zaobserwowano w szklach germanianowych [231] oraz ołowiowo-boranowych [234]. Odpowiada za to zjawisko stężeniowego wygaszania luminescencji.

6. Podsumowanie i wnioski

W przedstawionej pracy doktorskiej zbadano właściwości spektroskopowe szkieł ołowiowo-fosforanowych pojedynczo domieszkowanych wybranymi jonami lantanowców. Szkła otrzymano klasyczną metodą wysokotemperaturowego topienia. Technologia otrzymywania szkieł ołowiowo-fosforanowych wymaga prowadzenia wszelkich czynności w atmosferze gazu obojętnego, ze względu na higroskopijność tlenku fosforu(V). W związku z powyższym układy na bazie $\text{PbO-P}_2\text{O}_5$ syntezowano w specjalnej komorze rękawicowej, w atmosferze argonu. Wykazano, że na strukturę bliskiego zasięgu oraz właściwości optyczne badanych układów znacząco wpływa wzajemna relacja ilościowa jak i jakościowa składników tworzących szkło, składników modyfikujących matrycę szklistą, a także stężenie aktywatora.

1. Z wykorzystaniem rentgenowskiej analizy fazowej (XRD), jądrowego rezonansu magnetycznego ^{207}Pb NMR oraz ^{31}P NMR, a także spektroskopii w podczerwieni FT-IR określono lokalną strukturę szkieł na bazie $\text{PbO-M}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$. Zaobserwowano, że obecność w matrycy modyfikatorów Al_2O_3 i Ga_2O_3 przyczynia się do częściowej krystalizacji układów oraz tworzenia fazy MPO_4 (gdzie $\text{M} = \text{Ga}$ lub Al). Ponadto wykazano zależność pomiędzy stężeniem PbF_2 a utworzeniem się fazy krystalicznej w szkłe ołowiowo-fosforanowym. Potwierdzono obecność jonów Pb^{2+} oraz tetraedrycznych fosforanowych ugrupowań Q^1 i Q^2 w matrycy szklistej.
2. Na podstawie widm Ramana oraz pomiarów pasma fononowego (z widm wzbudzenia jonów Eu^{3+}) wyznaczono wartość energii fononowej badanych szkieł ołowiowo-fosforanowych. Stwierdzono, że wzrost stężenia tlenku metalu ciężkiego w składzie szkła znacząco obniża energię fononową matrycy.
3. Zaobserwowano wpływ modyfikatorów tlenkowych i fluorowych na wartość temperatury zeszklenia układów ołowiowo-fosforanowych. Wykazano, że dla szkieł domieszkowanych jonami Er^{3+} wraz ze wzrostem stężenia PbF_2 w matrycy następuje obniżenie temperatury zeszklenia.

4. Zarejestrowano widma wzbudzenia i emisji oraz dokonano analizy kinetyki zaniku luminescencji dla jonów Eu^{3+} , Dy^{3+} , Tb^{3+} i Er^{3+} w układach na bazie $\text{PbO-Ga}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$. Wyznaczono między innymi parametry spektroskopowe takie jak: współczynnik intensywności luminescencji R (Eu^{3+}), Y/B (Dy^{3+}), G/B (Tb^{3+}), szerokość spektralna pasma (Er^{3+}) oraz określono czasy życia poziomów wzbudzonych $^5\text{D}_0$ (Eu^{3+}), $^4\text{F}_{9/2}$ (Dy^{3+}), $^5\text{D}_4$ (Tb^{3+}) i $^4\text{I}_{13/2}$ (Er^{3+}). Szkła ołowiowo-fosforanowe wykazują intensywną emisję w zakresie światła widzialnego związaną z przejściami $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ i $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ (Eu^{3+}) oraz $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{13/2}$ i $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{15/2}$ (Dy^{3+}) jonów lantanowców. Potwierdzono możliwość uzyskania emisji w zakresie światła niebieskiego oraz zielonego w układach domieszkowanych jonami Tb^{3+} . Dokonano szczegółowej analizy kinetyki zaniku luminescencji w szklach ołowiowo-fosforanowych w funkcji stężenia jonów Tb^{3+} . Wykorzystując model Inokuti-Hirayama oceniono wzajemne oddziaływanie aktywator-aktywator. Zaobserwowano, że ze wzrostem oddziaływań aktywator-aktywator następują procesy relaksacji krzyżowej, które wpływają krytycznie na luminescencję zachodzącą ze stanów wzbudzonych $^5\text{D}_3$ i $^5\text{D}_4$ trójwartościowych jonów terbu.
5. Określono wpływ stężenia tlenku ołowiu(II) na właściwości optyczne szkieł zawierających jony Eu^{3+} ; w szczególności zależność pomiędzy ilością PbO w matrycy a wartością współczynnika intensywności luminescencji R oraz czasem życia poziomu $^5\text{D}_0$. Wykazano, że w układach dla których tlenek ołowiu(II) pełni rolę modyfikatora ($\text{PbO} < 50 \text{ mol}\%$) współczynnik R maleje wraz ze wzrostem stężenia PbO w matrycy, co związane jest ze zwiększeniem symetrii lokalnego otoczenia wokół jonów europu. W przeciwnym wypadku, kiedy tlenek ołowiu(II) stanowi tlenek szkłotwórczy ($\text{PbO} > 50 \text{ mol}\%$) współczynnik intensywności fluorescencji nieznacznie wzrasta wraz ze wzrostem udziału PbO w matrycy szklistej. W konsekwencji wzrasta udział charakteru kowalencyjnego wiązania pomiędzy jonami Eu^{3+} a otaczającymi go ligandami. Ponadto wysokie stężenie tlenku metalu ciężkiego w szklach fosforanowych wpływa na obniżenie wartości czasu życia poziomu wzbudzonego $^5\text{D}_0$ jonów Eu^{3+} .

6. Określono wpływ modyfikatorów tlenkowych M_2O_3 ($M = Al, Ga$) oraz fluorkowych PbF_2 na właściwości optyczne szkieł ołowiowo-fosforanowych. Wartość parametrów spektroskopowych takich jak szerokość spektralna oraz czas zaniku luminescencji z poziomów wzbudzonych jonów lantanowców silnie zależą od składu matrycy szkła, przede wszystkim od obecnego modyfikatora M_2O_3 ($M = Al, Ga$). Potwierdzono wpływ stężenia fluorku ołowiu(II) na właściwości optyczne szkieł zawierających jony Er^{3+} i Eu^{3+} .
7. Szkieła ołowiowo-fosforanowe aktywowane trójwartościowymi jonami Pr^{3+} mogą być potencjalnie zastosowane jako wzmacniacze optyczne w związku z intensywną podczerwoną emisją obserwowaną w szerokim zakresie spektralnym 1300-1625 nm. Obserwowane pasma luminescencji w zakresie bliskiej podczerwieni odpowiadają przejściom $^1G_4 \rightarrow ^3H_5$, $^1D_2 \rightarrow ^1G_4$ oraz $^3F_3, ^3F_4 \rightarrow ^3H_4$ jonów Pr^{3+} . Wzrost stężenia domieszki optycznie aktywnej obniża czas życia stanu 1D_2 (Pr^{3+}), co jest związane ze znanym z literatury zjawiskiem stężeniowego wygaszania luminescencji.¹

¹ Część wyników badań zawartych w niniejszej pracy przedstawiono w szeregu publikacji [169, 202, 213, 217, 218, 225].

7. Literatura

- [1] K.A.R Mitchell, *Chem. Rev.* 69 (1969) 157-178
- [2] D.W.J Cruickshank, *J. Chem. Soc.* (1961) 5486-5504
- [3] R.K. Brow, *J. Non-Cryst. Solids* 263-264 (2000) 1-28
- [4] L. Muñoz-Senovilla, S. Venkatachalam, F. Muñoz, L. V. Wüllen, *J. Non-Cryst. Solids* 428 (2015) 54-61
- [5] R.O. Omrami, A. Kaoutar, A.E. Jazouli, S. Krimi, I. Khattech, M. Jemal, J.-J. Videau, M. Couzi, *J. Alloy. Compd.* 632 (2015) 766-771
- [6] M. Szumera, *Spectrochim. Acta A* 137 (2015) 111-115
- [7] D. Mohr, A.S.S. de Camargo, C.C. de Araujo, H. Eckert, *J. Mater. Chem.* 17 (2007) 3733-3738
- [8] L. Koudelka, I. Rösslerová, J. Holubová, P. Mošner, L.Montagne, B. Revel, *J. Non-Cryst. Solids* 357 (2011) 2816-2821
- [9] Y.M. Lai, X.F. Liang, S.Y. Yang, J.X. Wang, L.H. Cao, B. Dai, *J. Mol. Struct.* 992 (2011) 84-88
- [10] M. Kaur, A. Singh, V. Thakur, L. Singh, *J. Mol. Struct.* 1089 (2015) 95-101
- [11] M.R. Sahar, A. Wahab, M.A. Hussein, R. Hussin, *J. Non-Cryst. Solids* 353 (2007) 1134-1140
- [12] P. Kumar Jha, O.P. Pandey, K. Singh, *J. Mol. Struct.* 1083 (2015) 278-285
- [13] D.A. Magdas, N.S. Vedeau, D. Toloman, *J. Non-Cryst. Solids* 428 (2015) 151-155
- [14] A.H. Hammad, A.M. Abdelghany, *J. Non-Cryst. Solids* 433 (2016) 14-19
- [15] S.A.M. Azmi, M.R. Sahar, S.K. Ghoshal, R. Arifin, *J. Non-Cryst. Solids* 411 (2015) 53-58
- [16] Y. Lai, X. Liang, S. Yang, P. Liu, Y. Zeng, Ch. Hu, *J. Alloy. Compd.* 617 (2014) 597-601
- [17] I. Jlassi, H. Elhouichet, M. Ferid, *Physica E* 81 (2016) 219-225
- [18] M. Lu, F. Wang, K. Chen, Y. Dai, Q. Liao, H. Zhu, *Spectrochim. Acta A* 148 (2015) 1-6
- [19] M. Elisa, I. Cristina Vasiliu, C.E.A. Grigorescu, B. Grigoras, H. Niciu, D. Niciu, A. Meghea, N. Iftimie, M. Giurginca, H.J. Trodahl, M. Dalley, *Opt. Mater.* 28 (2006) 621-625
- [20] Y. M. Moustafa, K. El-Egili, *J. Non-Cryst. Solids* 240 (1998) 144-153

- [21] S. Li, H. Liu, F. Wu, Z. Chang, Y. Yue, *J. Non-Cryst. Solids* 434 (2016) 108-114
- [22] P.A. Bingham, R.J. Hand, O.M. Hannant, S.D. Forder, S.H. Kilcoyne, *J. Non-Cryst. Solids* 355 (2009) 1526-1538
- [23] X. Fang, Ch.S. Ray, G.K. Marasinghe, D.E. Day, *J. Non-Cryst. Solids* 263&264 (2000) 293-298
- [24] P. Kumar Jha, O.P. Pandey, K. Singh, *J. Mol. Struct.* 1094 (2015) 174-182
- [25] P.K. Jha, O.P. Pandey, K. Singh, *J. Non-Cryst. Solids* 440 (2016) 76-84
- [26] F.H. El-Batal, *Indian J. Pure Ap. Phy.* 47 (2009) 631-642
- [27] M. Lu, F. Wang, Q. Liao, K. Chen, J. Qin, S. Pan, *J. Mol. Struct.* 1081 (2015) 187-192
- [28] S.V. Stefanovsky, O.I. Stefanovsky, M.I. Kadyko, I.A. Presniakov, B.F. Myasoedov, *J. Non-Cryst. Solids* 425 (2015) 138-145
- [29] P. Pascuta, G. Borodi, N. Jumate, I. Vida-Simiti, D. Viorel, E. Culea, *J. Alloy. Compd.* 504 (2010) 479-483
- [30] M. Shi, Y. Liang, L. Chai, X. Min, Z. Zhao, S. Yang, *J. Mol. Struct.* 1081 (2015) 389-394
- [31] Y. Makhkhas, S. Aqdim, E.H. Sayouty, *J. Mater. Sci. Chem. Eng.* 1 (2013) 1-6
- [32] S.T. Reis, M. Karabulut, D.E. Day, *J. Non-Cryst. Solids* 292 (2001) 150-157
- [33] X. Yu, L. Duan, L. Ni, Z. Wang, *Opt. Commun.* 285 (2012) 3805-3808
- [34] M.A. Marzouk, F.H. ElBatal, H.A. ElBatal, *Opt. Mater.* 57 (2016) 14-22
- [35] H.C. Li, D.G. Wang, X.G. Meng, C.Z. Chen, *Colloid. Surface. B* 118 (2014) 226-233
- [36] G.M. Krishna, Y. Gandhi, N. Venkatramaiah, R. Venkatesan, N. Veeraiah, *Physica B* 403 (2008) 702-710
- [37] B. Qian, X. Liang, C. Wang, S. Yang, *J. Nucl. Mater.* 443 (2013) 140-144
- [38] M. P. F Graça, B.M.G. Melo, P.R. Prezas, M.A. Valente, F.N.A. Freire, L. Bih, *Materials and Design* 86 (2015) 427-435
- [39] X. Liang, H. Li, C. Wang, H. Yu, Z. Li, S. Yang, *J. Non-Cryst. Solids* 402 (2014) 135-140
- [40] H. Li, X. Liang, C. Wang, H. Yu, Z. Li, S. Yang, *J. Mol. Struct.* 1067 (2014) 154-159

- [41] A.S. Kumar, T. Narendrudu, S. Suresh, M.V. Sambasiva Rao, G. Chinna Ram, D. Krishna Rao, *J. Non-Cryst. Solids* 434 (2016) 62-70
- [42] F. Wang, Q. Liao, K. Chen, S. Pan, M. Lu., *J. Alloy. Compd.* 611 (2014) 278-283
- [43] S. Suresh, T. Narendrudu, S. Yusub, A. Suneel Kumar, V. Ravi Kumar, N. Veeraiah, D. Krishna Rao, *Spectrochim. Acta A* 153 (2016) 281-288
- [44] Y. Lai, X. Liang, G. Yin, S. Yang, J. Wang, H. Zhu, H. Yu, *J. Mol. Struct.* 1004 (2011) 188-192
- [45] C. Wang, X. Liang, H. Li, H. Yu, Z. Li, S. Yang, *J. Nucl. Mater.* 453 (2014) 220-224
- [46] B. Qian, S. Yang, X. Liang, Y. Lai, L. Gao, G. Yin, *J. Mol. Struct.* 1011 (2012) 153-157
- [47] D. Ehrt, *Phys. Chem. Glasses: Eur. J. Glass Sci. Technol. B* 56 (2015) 217-234
- [48] Ch. Ming, F. Song, H. Liu, *J. Non-Cryst. Solids* 360 (2013) 1-3
- [49] Z. Mazurak, S. Bodył, R. Lisiecki, J. Gabryś-Pisarska, M. Czaja, *Opt. Mater.* 32 (2010) 547-553
- [50] K. Binnemans, R. Van Deun, C. Görrler-Walrand, J.L. Adam, *J. Non-Cryst. Solids* 238 (1998) 11-29
- [51] G.Li, Ch. Zhang, P. Song, P. Zhu, K. Zhu, J. He, *J. Alloy. Compd.* 662 (2016) 89-93
- [52] Y. Tong, Z. Yan, H. Zeng, G. Chen, *J. Lumin.* 145 (2014) 438-442
- [53] P. Venkateswara Rao, G. Naga Raju, P. Syam Prasad, C. Laxmikanth, N. Veeraiah, *Optik* 127 (2016) 2920-2923
- [54] N. Aboulfotoh, Y. Elbashar, M. Ibrahim, M. Elokr, *Ceram. Int.* 40 (2014) 10395-10399
- [55] C. Parthasaradhi Reddy, V. Naresh, K.T. Ramakrishna Reddy, *Opt. Mater.* 51 (2016) 154-161
- [56] A. Amarnath Reddy, S. Surendra Babu, G. Vijaya Prakash, *Opt. Commun.* 285 (2012) 5364-5367
- [57] S.W. Yung, S.M. Hsu, C.C. Chang, K.L. Hsu, T.S. Chin, H.I. Hsiang, Y.S. Lai, *J. Non-Cryst. Solids* 357 (2011) 1328-1334
- [58] N. Sdiri, H. Elhouichet, M. Ferid, *J. Non-Cryst. Solids* 389 (2014) 38-45

- [59] K. Linganna, M. Rathaiah, N. Vijaya, Ch. Basavapoornima, C.K. Jayasankar, S. Ju, W.-T. Han, V. Venkatramu, *Ceram. Int.* 41 (2015) 5765-5771
- [60] A. Langar, Ch. Bouzidi, H. Elhouichet, M. Férid, *J. Lumin.* 148 (2014) 249-255
- [61] F. Wang, B. Chen, E.Y.B. Pun, H. Lin, *Opt. Mater.* 42 (2015) 484-490
- [62] G.S. Li, C.M. Zhang, P.F. Zhu, C. Jiang, P. Song, K. Zhu, *Ceram. Int.* 42 (2016) 5558-5561
- [63] L.F. Shen, B.J. Chen, H. Lin, E.Y.B. Pun, *J. Alloy. Compd.* 622 (2015) 1093-1097
- [64] X. Han, L. Shen, E.Y.B. Pun, T. Ma, H. Lin, *Opt. Mater.* 36 (2014) 1203-1208
- [65] K. Linganna, C.S. Dwaraka Viswanath, R. Narro-Garcia, S. Ju, W.-T. Han, C.K. Jayasankar, V. Venkatramu, *J. Lumin.* 166 (2015) 328-334
- [66] K. Brahmachary, D. Rajesh, S. Babu, Y.C. Ratnakaran, *J. Mol. Struct.* 1064 (2014) 6-14
- [67] C. Pérez-Rodríguez, L.L. Martín, S.F. León-Luis, I.R. Martín, K. Kiran Kumar, C.K. Jayasankar, *Sensor. Actuat. B-Chem.* 195 (2014) 324-331
- [68] R. Li, C. Tian, Y. Tian, T. Wei, B. Li, X. Jing, F. Ruan, F. Wang, *J. Lumin.* 162 (2015) 58-62
- [69] A. Kermaoui, F. Pellé, *J. Alloy. Compd.* 469 (2009) 601-608
- [70] H. Chen, F. Chen, T. Wei, Q. Liu, R. Shen, Y. Tian, *Opt. Commun.* 321 (2014) 183-188
- [71] J.A. Capobianco, P.P. Proulx, M. Bettinelli, F. Negrisolo, *Phys. Rev. B* 42 (1990) 5936-5944
- [72] R. Balakrishnaiah, R. Vijaya, P. Babu, C.K. Jayasankar, M.L.P. Reddy, *J. Non-Cryst. Solids* 353 (2007) 1397-1401
- [73] R. Balda, J. Fernández, J.L. Adam, M.A. Arriandiaga, *Phys. Rev. B* 54 (1996) 12076-12086
- [74] S.S. Babu, P. Babu, C.K. Jayasankar, W. Sievers, Th. Tröster, G. Wortmann, *J. Lumin.* 126 (2007) 109-120
- [75] K. Linganna, C.K. Jayasankar, *Spectrochim. Acta A.* 97 (2012) 788-797
- [76] F. Wang, B. Chen, E.Y.-B. Pun, H. Lin, *J. Non-Cryst. Solids* 391 (2014) 17-22
- [77] A. Lira, A. Speghini, E. Camarillo, M. Bettinelli, U. Caldiño, *Opt. Mater.* 38 (2014) 188-192

- [78] M. Jayasimhadri, K. Jang, H.S. Lee, B. Chen, S.-S. Yi, J.-H. Jeong, *J. Appl. Phys.* 106 (2009) 013105
- [79] Ch. Basavapoornima, C.K. Jayasankar, P.P. Chandrachoodan, *Physica B* 404 (2009) 235-242
- [80] K. Kiran Kumar, C.K. Jayasankar. *J. Mol. Struct.* 1074 (2014) 496-502
- [81] S. Babu, A. Balakrishna, D. Rajesh, Y.C. Ratnakaram, *Spectrochim. Acta A* 122 (2014) 639-648
- [82] Ch. Srinivasa Rao, C.K. Jayasankar, *Opt. Commun.* 286 (2013) 204-210
- [83] A.N. Meza-Rocha, A. Speghini, M. Bettinelli, U. Caldiño, *J. Lumin.* 167 (2015) 305-309
- [84] T. B. de Queiroz, M.B.S. Botelho, T.S. Gonçalves, M. Reza Dousti, A.S.S. de Camargo, *J. Alloy. Compd.* 647 (2015) 315-321
- [85] S. W. Yung, H.Y. Chiang, Y.S. Lai, F.B. Wu, Ch. Fu, Y.-M. Lee, *Ceram. Int.* 41 (2015) 877-888
- [86] L. Zhang, M. Peng, G. Dong, J. Qiu, *Opt. Mater.* 34 (2012) 1202-1207
- [87] S.V.G.V.A Prasad, M. Srinivasa Reddy, V. Ravi Kumar, N. Veeraiah, *J. Lumin.* 127 (2007) 637-644
- [88] M.R. Dousti, G.Y. Poirier, A.S.S. de Camargo, *Opt. Mater.* 45 (2015) 185-190
- [89] V.B. Sreedhar, D. Ramachari, C.K. Jayasankar, *Physica B* 408 (2013) 158-163
- [90] D. Pugliese, N.G. Boetti, J. Lousteau, E. Ceci-Ginistrelli, E. Bertone, F. Geobaldo, D. Milanese, *J. Alloy. Compd.* 657 (2016) 678-683
- [91] V.B. Sreedhar, Ch. Basavapoornima, C.K. Jayasankar, *J. Rare Earth.* 32 (2014) 918-926
- [92] Sk. N. Rasool, L. Rama Moorthy, C.K. Jayasankar, *Solid State Sci.* 22 (2013) 82-90
- [93] N. Vijaya, C.K. Jayasankar, *J. Mol. Struct.* 1036 (2013) 42-50
- [94] M. Seshadri, K. Venkata Rao, J. Lakshmana Rao, K.S.R. Koteswara Rao, Y.C. Ratnakaram, *J. Lumin.* 130 (2010) 536-543
- [95] Ch. Srinivasa Rao, K. Upendra Kumar, *Solid State Sci.* 13 (2011) 1309-1314
- [96] P. Raghava Rao, G. Murali Krishna, M.G. Brik, Y. Gandhi, N. Veeraiah, *J. Lumin.* 131 (2011) 212-217

- [97] P. Raghava Rao, N. Venkatramaiah, Y. Gandhi, V. Ravi Kumar, I.V. Kityk, N. Veeraiah, *Spectrochim. Acta. A* 86 (2012) 472-480
- [98] S.M. Hsu, S.W. Yung, Y.-Ch. Hsu, F.B. Wu, Ch. Fu, Y.S. Lai, Y.-M. Lee, *Ceram. Int.* 42 (2016) 4019-4025
- [99] M. Seshadri, M. Radha, D. Rajesh, L.C. Barbosa, C.M.B. Cordeiro, Y.C. Ratnakaram, *Physica B* 459 (2015) 79-87
- [100] R. Praveena, R. Vijaya, C.K. Jayasankar, *Spectrochim. Acta A* 70 (2008) 577-586
- [101] U. Caldiño, G. Muñoz H., I. Camarillo, A. Speghini, M. Bettinelli, *J. Lumin.* 161 (2015) 142-146
- [102] A. N. Meza-Rocha, G. Muñoz H., A. Speghini, M. Bettinelli, U. Caldiño, *Opt. Mater.* 47 (2015) 537-542
- [103] B. C. Joshi, B. Khulbey, D. Upreti, Ch.Ch. Dhaundiyal, *Indian J. Phys.* 84 (2010) 405-412
- [104] D. Rajesh, K. Brahmachary, Y.C. Ratnakaram, N. Kiran, A.P. Baker, G.-G. Wang, *J. Alloy. Compd.* 646 (2015) 1096-1103
- [105] W. Xu, Q. Peng, J. Dong, Y. Gao, X. Liang, S. Wang, G. Chen, *J. Am. Ceram. Soc.* 93 (2010) 3064-3067
- [106] H. E. Dongbing, Y. Chunlei, Ch. Jimeng, L. Shunguang, H. Lili, *J. Rare Earth.* 29 (2011) 48-51
- [107] M.A. Chonggeng, J. Sha, Z. Xianju, *J. Rare Earth.* 28 (2010) 40-42
- [108] R. Martínez- Martínez, A. Speghini, M. Bettinelli, C. Falcony, U. Caldiño, *J. Lumin.* 129 (2009) 1275-1280
- [109] U. Caldiño, A. Speghini, M. Bettinelli, *J. Phys.: Condens. Matter* 18 (2006) 3499-3508
- [110] U. Caldiño, E. Álvarez, A. Speghini, M. Bettinelli, *J. Lumin.* 135 (2013) 216-220
- [111] Ch. Ming, F. Song, Y. Qin, X. Ren, L. An, *Opt. Commun.* 321 (2014) 195-197
- [112] R. Vijayakumar, G. Venkataiah, K. Marimuthu, *Physica B* 457 (2015) 287-295
- [113] Y.Yu, F. Song, Ch. Ming, J. Liu, W. Li, Y. Liu, H. Zhao, *Opt. Commun.* 303 (2013) 62-66
- [114] K. Brahmachary, D. Rajesh, Y.C. Ratnakaram, *Optik* 126 (2015) 4050-4055
- [115] H. Zhong, G. Chen, L. Yao, J. Wang, Y. Yang, R. Zhang, *J. Non-Cryst. Solids* 427 (2015) 10-15

- [116] M.V.N. Padma Rao, L. Srinivasa Rao, M. Srinivasa Reddy, V. Ravi Kumar, N. Veeraiah, *Croat. Chem. Acta* 82 (2009) 747-752
- [117] N. Vedeau, D.A. Magdas, R. Stefan, *J. Non-Cryst. Solids* 358 (2012) 3170-3174
- [118] R. Ramponi, R. Osellame, M. Marangoni, G. Sorbello, P. Laporta, S. Jiang, Y. Hu, N. Peyghambarian, *Opt. Mater.* 14 (2000) 291-296
- [119] Y. Gangfeng, J. Zhonghong, D. Zaide, Y. Bing, Y. Tingzhao, F. Zhouming, *J. Wuhan University of Technology* 20 (2005) 60-63
- [120] S.S. Sastry, B.R. Venkateswara Rao, *Physica B* 434 (2014) 159-164
- [121] Ch. Basavapoornima, C.K. Jayasankar, *J. Lumin.* 153 (2014) 233-241
- [122] K. Linganna, Ch. Srinivasa Rao, C.K. Jayasankar, *J. Quant. Spectrosc. Ra.* 118 (2013) 40-48
- [123] N. Kiran, *J. Mol. Struct.* 1065-1066 (2014) 93-98
- [124] C.R. Kesavulu, C.K. Jayasankar, *J. Lumin.* 132 (2012) 2802-2809
- [125] P. Rajanikath, Y. Gandhi, N. Veeraiah, *Opt. Mater.* 48 (2015) 51-58
- [126] M. Vijayakumar, K. Marimuthu, *J. Alloy. Compd.* 629 (2015) 230-241
- [127] G. Little Flower, M. Srinivasa Reddy, G. Sahaya Baskaran, N. Veeraiah, *Opt. Mater.* 30 (2007) 357-363
- [128] K. El-Egili, H. Doweidar, Y.M. Moustafa, I. Abbas, *Physica B* 339 (2003) 237-245
- [129] S. Chakraborty, A. Paul, *J. Mater. Sci. Lett.* 8 (1989) 1358-1359
- [130] H.S. Liu, T.S. Chin, *Phys. Chem. Glasses* 38 (1997) 123-131
- [131] R. Praveena, V. Venkatramu, P. Babu, C.K. Jayasankar, *Physica B* 403 (2008) 3527 -3534
- [132] M. Abid, M. Et-tabirou, M. Taibi, *Mater. Sci. Eng. B* 97 (2003) 20-24
- [133] F. Muñoz, F. Agulló-Rueda, L. Montagne, R. Marchand, A. Durán, L. Pascual, *J. Non-Cryst. Solids* 347 (2004) 153-158
- [134] A. Moguš-Milanković, A. Šantić, S.T. Reis, K. Furić, D.E. Day, *J. Non-Cryst. Solids* 351 (2005) 3246-3258
- [135] S.T. Rei, D.L.A. Faria, J.R. Martinelli, W.M. Pontuschka, D.E. Day, C.S.M. Partiti, *J. Non-Cryst. Solids* 304 (2002) 188-194
- [136] H.S. Liu, T.S. Chin, S.W. Yung, *Mater. Chem. Phys.* 50 (1997) 1-10

- [137] K. Suzuya, C.-K. Loong, D.L. Price, B.C. Sales, L.A. Boatner, *J. Non-Cryst. Solids* 258 (1999) 48-56
- [138] D.A. Magdas, O. Cozar, V. Chis, I. Ardelean, N. Vedeanu, *Vib. Spectrosc.* 48 (2008) 251-254
- [139] Y. B. Saddeek, *Physica B* 406 (2011) 562-566
- [140] G. Sahaya Baskaran, G. Little Flower, D. Krishna Rao, N. Veeraiah *J. Alloy. Compd.* 431 (2007) 303-312
- [141] O. Cozar, D.A. Magdas, L. Nasdala, I. Ardelean, G. Damian, *J. Non-Cryst. Solids* 352 (2006) 3121-3125
- [142] V. Sudarsan, S.K. Kulshreshtha, *J. Non-Cryst. Solids* 286 (2001) 99-107
- [143] F. Muñoz, L. Pascual, A. Durán, J. Rocherullé, R. Marchand, C.R. Chimie 5 (2002) 731-738
- [144] G. Gongyi, *Mater. Res. Bull.* 34 (1999) 621-626
- [145] S. Mitra, S. Jana, *J. Phys. Chem. Solids* 85 (2015) 245-253
- [146] M. Sobczyk, P. Starynowicz, R. Lisiecki, W. Ryba-Romanowski, *Opt. Mater.* 30 (2008) 1571-1575
- [147] M. Reza Dousti, R.J. Amjad, *J. Non-Cryst. Solids* 420 (2015) 21-25
- [148] H. Lin, S. Tanabe, L. Lin, Y.Y. Hou, K. Liu, D.L. Yang, T.C. Ma, J.Y. Yu, E.Y.B. Pun, *J. Lumin.* 124 (2007) 167-172
- [149] B. Zhou, L. Tao, C. Yat-Yin Chan, W. Jin, Y.H. Tsang, E. Yue-Bun Pun, *J. Lumin.* 137 (2013) 132-137
- [150] E.A.F. Santos, W.F. Silva, M.T. de Araújo, M.V.D. Vermelho, I. Guedes, C.-K. Loong, L.A. Boatner, C. Jacinto, *J. Appl. Phys.* 106 (2009) 113111
- [151] T. B. Brito, M.V.D. Vermelho, E. J.T. A. Gouveia, C.-K. Loong, L.A Boatner, I. Guedes, M.T. de Araujo, *Annals of Optics* (2006)
- [152] S. Babu, M. Seshadri, V. Reddy Prasad, Y.C Ratnakaram, *Mater. Res. Bull.* 70 (2015) 935-944
- [153] Y. C. Ratnakaram, S. Babu, L. Krishna Bharat, C. Nayak, *J. Lumin.* 175 (2016) 57-66
- [154] A.S. Pinheiro, A.M. Freitas, G.H. Silva, M.J.V. Bell, V. Anjos, A.P. Carmo, N.O. Dantas, *Chem. Phys. Lett.* 592 (2014) 164-169

- [155] K. Venkata Krishnaiah, R. Rajeswari, K. Upendra Kumar, S. Surendra Babu, I.R. Martín, C.K. Jayasankar, *J. Quant. Spectrosc. Ra.* 140 (2013) 37-47
- [156] A.L.F. Novais, N.O. Dantas, I. Guedes, M.V.D. Vermelho, *J. Alloy. Compd.* 648 (2015) 338-345
- [157] S. Babu, M. Seshadri, A. Balakrishna, V. Reddy Prasad, Y.C. Ratnakaram, *Physica B* 479 (2015) 26-34
- [158] S. Babu, V. Reddy Prasad, D. Rajesh, Y.C. Ratnakaram, *J. Mol. Struct.* 1080 (2015) 153-161
- [159] R. J. Amjad, M.R. Sahar, S.K. Ghoshal, M.R. Dosuti, S. Riaz, B.A. Tahir, *Chin. Phys. Lett.* 29 (2012) 087304
- [160] Y.N.Ch. Ravi Babu, P. Sree Ram Naik, K. Vijaya Kumar, N. Rajesh Kumar, A. Suresh Kumar, *J. Quant. Spectrosc. Ra.* 113 (2012) 1669-1675
- [161] R.J. Amjad, M.R. Sahar, S.K. Ghoshal, M.R. Dousti, R. Arifin, *Opt. Mater.* 35 (2013) 1103-1108
- [162] M. Vijayakumar, K. Marimuthu, V. Sudarsan, *J. Alloy. Compd.* 647 (2015) 209-220
- [163] Y. Chunlei, D. Shixun, Z. Gang, Z. Junjie, H. Lili, J. Zhonghong, *Sci. China Ser E* 48 (2005) 638-647
- [164] C. Jacinto, S.L. Oliveira, L.A.O. Nunes, T. Catunda, M.J.V. Bell, *Appl. Phys. Lett.* 86 (2005) 7-9
- [165] J. Schwarz, K. Vosejpkova, *J. Therm. Anal. Calorim* 104 (2011) 1051-1054
- [166] U. Hoppe, D. Ilieva, J. Neuefeind, *Z. Naturforsch.* 57a (2002) 709-715
- [167] W.A. Pisarski, T. Goryczka, B. Wodecka-Duś, M. Płońska, J. Pisarska, *Mater. Sci. Eng. B* 122 (2005) 94-99
- [168] D. Chen, Y. Wang, Y. Yu, E. Ma, F. Bao, Z. Hu, Y. Cheng, *Mater. Chem. Phys.* 95 (2006) 264-269
- [169] W.A. Pisarski, L. Žur, T. Goryczka, M. Sołtys, J. Pisarska, *J. Alloy. Compd.* 587 (2014) 90-98
- [170] J. Pisarska, W.A. Pisarski, T. Goryczka, R. Lisiecki, W. Ryba-Romanowski, *J. Lumin.* 160 (2015) 57-63
- [171] F. Muñoz, L. Pascual, A. Durán, L. Montagne, G. Palavit, R. Berjoan, R. Marchand, *J. Non-Cryst. Solids* 324 (2003) 142-149

- [172] F. Fayon, I. Farnan, C. Bessada, J. Coutures, D. Massiot, J.P. Coutures, *J. Am. Chem. Soc.* 119 (1997) 6937-3843
- [173] U. Hoppe, G. Walter, R. Kranold, D. Stachel, *J. Non-Cryst. Solids* 263&264 (2000) 29-47
- [174] U. Hoppe, R. Kranold, A. Ghosh, C. Landron, J. Neuefeind, P. J  v  ri, *J. Non-Cryst. Solids* 328 (2003) 146-156
- [175] G. Le Saout, F. Fayon, C. Bessada, P. Simon, A. Blin, Y. Vaills, *J. Non-Cryst. Solids* 293-295 (2001) 657-662
- [176] L. Koudelka, P. Mo  ner, M. Zeyer, *J. Non-Cryst. Solids* 351 (2005) 1039-1045
- [177] J. Pisarska, B. Kaczmarczyk, Z. Mazurak, M.   elechower, T. Goryczka, W.A. Pisarski, *Physica B* 388 (2007) 331-336
- [178] E. Mansour, G. El-Damrawi, *Physica B* 405 (2010) 2137-2143
- [179] M. Wachtler, A. Speghini, S. Pigorini, R. Rolli, M. Bettinelli, *J. Non-Cryst. Solids* 217 (1997) 111-114
- [180] G.V. Prakash, R. Jagannathan, *Spectrochim. Acta A* 55 (1999) 1799-1808
- [181] N. Duhamel-Henry, J.L. Adam, B. Jacquier, C. Linar  s, *Opt. Mater.* 5 (1996) 197-207
- [182] W.A. Pisarski, J. Pisarska, G. Dominiak-Dzik, M. M  czka, W. Ryba-Romanowski, *J. Phys. Chem. Solids* 67 (2006) 2452-2457
- [183] Y. Gandhi, M.V. Ramachandra Rao, Ch. Srinvasa Rao, T. Srikumar, I.V. Kityk, N. Veeraiah, *J. Applied Physics* 108 (2010) 023102
- [184] C. Dayanand, M. Salagram, *Ceram. Int.* 30 (2004) 1731-1735
- [185] G. Sahaya Baskaran, M.V. Ramana Reddy, D. Krishna Rao, N. Veeraiah, *Solid State Commun.* 145 (2008) 401-406
- [186] P. Subbaflakshmi, N. Veeraiah, *Mater. Lett.* 56 (2002) 880-888
- [187] B.A. Sava, M. Elisa, L. Boroica, R.C.C. Monteiro, *Mater. Sci. Eng. B* 178 (2013) 1429-1435
- [188] R. Lebullenger, L.A.O. Nunes, A.C. Hernandes, *J. Non.-Cryst. Solids* 284 (2001) 55-60
- [189] J. Zhang, J. Qiu, Y. Kawamoto, *Mater. Lett.* 55 (2002) 77-82
- [190] D. Manzani, R.G. Fernandes, Y. Messaddeq, S.J.L. Ribeiro, F.C. Cassanjes, G. Poirier, *Opt. Mater.* 33 (2011) 1862-1866

- [191] X. Qiao, X. Fan, M. Wang, X. Zhang, *Opt. Mater.* 27 (2004) 597-603
- [192] M. Mortier, F. Auzel, *J. Non-Cryst. Solids* 256&257 (1999) 361-365
- [193] W. Ryba-Romanowski, G. Dominiak-Dzik, P. Solarz, B. Klimesz, M. Żelechower, *J. Non-Cryst. Solids* 345&346 (2004) 391-395
- [194] B. Klimesz, G. Dominiak-Dzik, P. Solarz, M. Żelechower, W. Ryba-Romanowski, *J. Alloy. Compd.* 382 (2004) 292-299
- [195] F. Goutaland, M. Mortier, B. Capoen, S. Turrell, M. Bouazaoui, A. Boukenter, Y. Ouerdane, *Opt. Mater.* 28 (2006) 1276-1279
- [196] M. Mortier, *J. Non-Cryst. Solids* 318 (2003) 56-62
- [197] H. Chen, Y.H. Liu, Y.F. Zhou, Z.H. Jiang, *J. Alloy. Compd.* 397 (2005) 286-290
- [198] Z. Yang, Z. Jiang, *J. Lumin.* 121 (2006) 149-158
- [199] C.R. Kesavulu, A.C.A. Silva, M.R. Dousti, N.O. Dantas, A.S.S. de Camargo, T. Catunda, *J. Lumin.* 165 (2015) 77-84
- [200] A.D. Sontakke, K. Biswas, K. Annapurna, *J. Lumin.* 129 (2009) 1347-1355
- [201] C.H. Kam, S.Buddhu, *Physica B* 337 (2003) 237-244
- [202] W. A. Pisarski, L. Žur, M. Sołtys, J. Pisarska, *J. Appl. Phys* 113 (2013) 143504
- [203] Y.Luo, J. Zhang, S. Lu, X.-J. Wang, *J. Lumin.* 122-123 (2007) 237-244
- [204] Y. Ding, S. Jiang, B.-C. Hwang, T. Luo, N. Peyghambarian, Y. Himei, T. Ito, Y. Miura, *Opt. Mater.* 15 (2000) 123-130
- [205] P. Babu, K.H.Jang, E.S. Kim, R. Vijaya, C.K. Jayasankar, V. Lavín, H.J. Seo, *J. Non-Cryst. Solids* 357 (2011) 2139-2147
- [206] C.R. Kesavulu, C.K.Jayasankar, *Mater. Che. Phys.* 130 (2011) 1078-1085
- [207] S.Rai, S.Hazarika, *Opt. Mater.* 30 (2008) 1343-1348
- [208] K. Pradeesh, C.J. Oton, V.K. Agotiya, M. Raghavendra, G. Vijaya Prakash, *Opt. Mater.* 31 (2008) 155-160
- [209] A.A. Reddy, S. Surendra Babu, K. Pradeesh, C.J. Otton, G. Vijaya Prakash, *J. Alloy. Compd.* 509 (2011) 4047-4052
- [210] S.Jiang, M.Myers, N. Peyghambarian, *J. Non-Cryst. Solids* 239 (1998) 143-148
- [211] W. Chewpraditkul, Y.Shen, D.Chen, A. Beitlerova, M. Nikl, *Opt. Mater.* 35 (2013) 426-430
- [212] Q .Duan, F. Qin, D. Wang, W. Xu, J. Cheng, *J. Appl. Phys.* 110 (2011) 113503

- [213] J. Pisarska, M. Sołtys, L. Żur, W.A. Pisarski, C.K. Jayasankar, *Appl. Phys. B* 116 (2014) 837-845
- [214] C.K. Jayasankar, S.Surendra Babu, P. Babu, W. Sievers, Th. Tröster, G. Wortmann, *J. Phys.: Condens. Matter* 16 (2004) 7007-7015
- [215] C. Jayasankar, V. Venkatramu, S. Surendra Babu, P. Babu, *J. Alloys Compd.* 374 (2004) 22-26
- [216] W.A. Pisarski, J. Pisarska, L. Żur, T. Goryczka, *Opt. Mater.* 35 (2013) 1051-1056
- [217] M. Sołtys, J. Janek, L. Żur, J. Pisarska, W. A. Pisarski, *Opt. Mater.* 40 (2015) 91-96
- [218] M. Sołtys, L. Żur, J. Pisarska, T. Goryczka, W. A. Pisarski, *Ceram. Int.* 41 (2015) 4334-4339
- [219] X. Yu, F. Song, W. Wang, L. Luo, L. Han, Z. Cheng, T. Sun, J. Tian, Edwin. Y.B. Pun, *J. Appl. Phys.* 104 (2008) 113105
- [220] J. Pisarska, R. Lisiecki, G. Dominiak-Dzik, W. Ryba-Romanowski, T. Goryczka, Ł. Grobelny, W.A. Pisarski, *Opt. Appl.* 40 (2) (2010) 351-358
- [221] Y. Luo, J. Zhang, J. Sun, S. Lu, X. Wang, *Opt. Mater.* 28 (2006) 255-258
- [222] Z. Ling, Z. Ya-Xun, D. Shi-Xun, X. Tie-Feng, N. Qiu-Hua, S. Xiang, *Spectrochim. Acta A* 68 (2007) 548-553
- [223] W. Blanc, T.L. Sebastian, B. Dussardier, C. Michel, B. Faure, M. Ude, G. Monnom, *J. Non-Cryst. Solids* 54 (2008) 435-439
- [224] W.A. Pisarski, G. Dominiak-Dzik, W. Ryba-Romanowski, J. Pisarska, *J. Alloy. Compd.* 451 (2008) 220-222
- [225] L. Żur, M. Sołtys, T. Goryczka, J. Pisarska, W.A. Pisarski, *J. Mol. Struct.* 1075 (2014) 605-608
- [226] L. Żur, J. Pisarska, W.A. Pisarski, *J. Non-Cryst. Solids* 377 (2013) 114-118
- [227] K. Annapurna, R. Chakrabarti, S. Buddhudu, *J. Mater. Sci.* 42 (2007) 6755-6761
- [228] M. Sreenivasulu, A.S. Rao, *J. Mater. Sci. Lett.* 20 (2001) 737-740
- [229] S.Q. Man, E.Y.B. Pun, P.S. Chung, *Opt. Commun.* 168 (1999) 369-373
- [230] B. Zhou, L. Tao, Y.H. Tsang, W. Jin, E.Y.-B. Pun, *Opt. Express* 20 (2012) 12205-12211
- [231] J. Pisarska, M. Kowal, M. Kochanowicz, J. Zmojda, J. Dorosz, D. Dorosz, W.A. Pisarski, *Opt. Express* 24 (2016) 2427-2435

- [232] M. Venkateswarlu, M.V.V.K.S. Prasad, K. Swapna, Sk. Mahamuda, A. Srinivasa Rao, A. Mohan Babu, D. Haranath, *Ceram. Int.* 40 (2014) 6261-6269
- [233] M.P. Belançon, J. D. Marconi, M.F. Ando, L.C. Barbosa, *Opt. Mater.* 36 (2014) 1020-1026
- [234] W.A. Pisarski, J. Pisarska, G. Dominiak-Dzik, W. Ryba-Romanowski, *J. Phys. Condens. Matter.* 16 (2004) 6171-6184

8. Załączniki

8.1. Wykaz publikacji w czasopismach z listy filadelfijskiej wchodzących w skład rozprawy doktorskiej

1. W. A. Pisarski, L. Żur, **M. Soltys**, J. Pisarska, Terbium-terbium interactions in lead phosphate glasses, *Journal of Applied Physics* 113 (2013) 143504, IF = 2,185, MNiSW = 35 pkt.
2. W. A. Pisarski, L. Żur, T. Goryczka, **M. Soltys**, J. Pisarska, Structure and spectroscopy of rare earth – Doped lead phosphate glasses, *Journal of Alloys and Compounds*, 587 (2014) 90-98, IF = 2,999, MNiSW = 35 pkt.
3. J. Pisarska, **M. Soltys**, L. Żur, W.A. Pisarski, C.K. Jayasankar, Excitation and luminescence of rare earth-doped lead phosphate glasses, *Applied Physics B* 116 (2014) 837-845, IF = 1,856, MNiSW = 30 pkt.
4. L. Żur, **M. Soltys**, T. Goryczka, J. Pisarska, W.A. Pisarski, Influence of PbF_2 concentration on thermal, structural and spectroscopic properties of Eu^{3+} -doped lead phosphate glasses, *Journal of Molecular Structure* 1075 (2014) 605-608, IF = 1,602, MNiSW = 20 pkt.
5. **M. Soltys**, L. Żur, J. Pisarska, W.A. Pisarski, Excitation and luminescence of Dy^{3+} ions in $\text{PbO-P}_2\text{O}_5\text{-Ga}_2\text{O}_3$ glass system, *Journal of Rare Earths* 32 (2014) 213-216, IF = 1,126, MNiSW = 25 pkt.
6. **M. Soltys**, L. Żur, J. Pisarska, T. Goryczka, W. A. Pisarski, Selective oxide modifiers M_2O_3 ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}$) as crystallizing agents in Er^{3+} -doped lead phosphate glass host, *Ceramics International*, 41 (2015) 4334-4339, IF = 2,605, MNiSW = 40 pkt.
7. **M. Soltys**, J. Janek, L. Żur, J. Pisarska, W. A. Pisarski, Compositional-dependent europium-doped lead phosphate glasses and their spectroscopic properties, *Optical Materials*, 40 (2015) 91-96, IF = 1,981, MNiSW = 30 pkt.

8.2. Rozdział książki oraz inne publikacje wchodzące w skład rozprawy doktorskiej

1. J. Pisarska, **M. Soltys**, L. Żur, W. A. Pisarski, Rare earths in lead phosphate glasses, In: *Rare Earths: New Research*, Nova Science Publishers Inc, New York 2013
2. **M. Soltys**, J. Pisarska, L. Żur, T. Goryczka, W.A. Pisarski, Influence of M_2O_3 ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}$) glass modifiers on structure, thermal and spectroscopic properties of rare earth ions in lead phosphate based systems, *Proc. of SPIE* 9228 (2014) 92280A

8.3. Wykaz rozdziałów książek i pozostałych publikacji zamieszczonych w czasopismach z listy filadelfijskiej

1. J. Janek, **M. Soltys**, J. Pisarska, W. A. Pisarski, Recent Advances in Rare Earth Doped Lead-Free Oxyfluoride Silicate Glasses and Glass-Ceramics for Optoelectronics and Active Fiber Technology, In: Advances in Chemistry Research, Nova Science Publishers Inc, New York 2015
2. L. Żur, **M. Soltys**, J. Pisarska, W. A. Pisarski, Absorption and luminescence properties of terbium ions in heavy metal glasses, Journal of Alloys and Compounds 578 (2013) 512-516, IF = 2,726, MNiSW = 35 pkt.
3. L. Żur, J. Janek, **M. Soltys**, J. Pisarska, W.A. Pisarski, Spectroscopic properties of Eu^{3+} , Dy^{3+} and Tb^{3+} ions in lead silicate glasses obtained by the conventional high-temperature melt-quenching technique, Physica Scripta T157 (2013) 014035, IF=1,296, MNiSW = 25 pkt.
4. J. Pisarska, A. Kos, **M. Soltys**, L. Żur, W. A. Pisarski, Energy transfer from Tb^{3+} to Eu^{3+} in lead borate glass, Journal of Non-Crystalline Solids, 388 (2014) 1-5, IF = 1,766, MNiSW = 30 pkt.
5. G. Szafraniec-Gorol, A. Słodek, M. Filapek, B. Boharewicz, A. Iwan, M. Jaworska, L. Żur, **M. Soltys**, J. Pisarska, I. Grudzka-Flak, S. Czajkowska, M. Sojka, W. Danikiewicz, S. Krompiec, Novel iridium(III) complexes based on 2-(2,2'-bithien-5-yl)-quinoline. Synthesis, photophysical, photochemical and DFT studies, Materials Chemistry and Physics 162 (2015) 498-508, IF = 2,259, MNiSW = 35 pkt.
6. L. Żur, J. Janek, **M. Soltys**, T. Goryczka, J. Pisarska, W.A. Pisarski, Structural and optical investigations of rare earth doped lead-free germanate glasses modified by MO and MF_2 (M = Ca, Sr, Ba), Journal of Non-Crystalline Solids 431 (2016) 145-149, IF = 1,766, MNiSW = 30 pkt.
7. L. Żur, J. Janek, **M. Soltys**, J. Pisarska, W.A. Pisarski, Effect of BaF_2 content on luminescence of rare-earth ions in borate and germanate glasses, Journal of the American Ceramic Society 99 (6) (2016) 2009-2016, IF = 2,61, MNiSW = 45 pkt.
8. L. Żur, J. Janek, E. Pietrasik, **M. Soltys**, J. Pisarska, W.A. Pisarski, Influence of MO/ MF_2 modifiers (M = Ca, Sr, Ba) on spectroscopic properties of Eu^{3+} ions in germanate and borate glasses, Optical Materials (2016) (w druku), IF = 1,981, MNiSW = 30 pkt.
9. J. Janek, **M. Soltys**, L. Żur, E. Pietrasik, J. Pisarska, W.A. Pisarski, Luminescence investigations of rare earth doped lead-free borate glasses modified by MO (M = Ca, Sr, Ba), Materials Chemistry and Physics (2016) (w druku), IF = 2,259, MNiSW = 35 pkt.

8.4. Wykaz prezentacji na konferencjach naukowych

1. **M. Soltys**, L. Żur, J. Pisarska, W. A. Pisarski, Właściwości optyczne szkieł metali ciężkich domieszkowanych jonami Eu^{3+} , Dy^{3+} i Tb^{3+} , I Ogólnopolska Konferencja pt. „Pomiędzy naukami – zjazd fizyków i chemików”, 05.10.2012, Chorzów
2. **M. Soltys**, L. Żur, J. Pisarska, W. A. Pisarski, Struktura i właściwości szkieł ołowiowo-fosforanowych aktywowanych lantanowcami, I Ogólnopolskie Forum Chemii Nieorganicznej, 06.12 - 08.12.2012, Kraków
3. **M. Soltys**, L. Żur, J. Pisarska, W. A. Pisarski, Excitation and luminescence of Dy^{3+} ions in $\text{PbO-P}_2\text{O}_5\text{-Ga}_2\text{O}_3$ glass system, International Conference on RARE EARTH MATERIALS Advances in Synthesis, Studies and Applications, 26.04 - 28.04.2013, Wrocław
4. **M. Soltys**, L. Żur, J. Pisarska, W. A. Pisarski, Spektroskopia optyczna jonów Dy^{3+} w szklach $\text{PbO-P}_2\text{O}_5\text{-Ga}_2\text{O}_3$, VII Seminarium naukowe "Aktualne problemy chemii analitycznej", 17.05.2013, Katowice
5. **M. Soltys**, L. Żur, J. Pisarska, W. A. Pisarski, Structural aspects for lead phosphate glasses evidenced by NMR, FT-IR, RAMAN and excitation spectroscopy, XII INTERNATIONAL CONFERENCE ON MOLECULAR SPECTROSCOPY From Molecules to Nano- and Biomaterials, 08.09 - 12.09.2013 Białka Tatrzańska
6. **M. Soltys**, L. Żur, J. Pisarska, W. A. Pisarski, Szkła ołowiowo-fosforanowe, VIII Seminarium naukowe "Aktualne problemy chemii analitycznej", 16.05.2014, Katowice
7. **M. Soltys**, L. Żur, J. Pisarska, W. A. Pisarski, Compositional-dependent europium-doped lead phosphate glasses and their spectroscopic properties, The 8th International Conference on Borate Glasses, Crystals and Melts & The International Conference on Phosphate Glasses, 30.06 - 04.07.2014, Pardubice, Czechy
8. **M. Soltys**, J. Janek, L. Żur, J. Pisarska, W. A. Pisarski, Luminescence of Pr^{3+} and Tm^{3+} ions in lead phosphate glasses, The International Conference of Luminescence, 13.07 - 18.07.2014, Wrocław
9. **M. Soltys**, L. Żur, J. Pisarska, W. A. Pisarski, Spektroskopia optyczna jonów Pr^{3+} oraz Tm^{3+} w szklach ołowiowo-fosforanowych, III ogólnopolska konferencja pt. „Pomiędzy naukami – zjazd fizyków i chemików”, 26.09.2014, Chorzów
10. **M. Soltys**, J. Pisarska, J. Janek, L. Żur, W. A. Pisarski, Luminescence of rare earth ions in phosphate glasses, The 4th International Conference on the Physics of Optical Materials and Devices, 31.08 - 4.09.2015, Budva, Czarnogóra
11. **M. Soltys**, J. Pisarska, J. Janek, L. Żur, W.A. Pisarski, Optical spectroscopy of rare earth ions in lead phosphate glasses, 9th international conference on f-elements, 06.09 - 09.09.2015r., Oxford, Wielka Brytania

12. **M. Soltys**, J. Janek, L. Żur, J. Pisarska, W. A. Pisarski, Luminescence investigations of Pr^{3+} doped lead-free borate glasses modified by MF_2 ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}$), International Conference on RARE EARTH MATERIALS Advances in Synthesis, Studies and Applications, 26.10 - 28.10.2015, Ślęza/Wrocław
13. **M. Soltys**, A. Kos, J. Pisarska, W. A. Pisarski, White luminescence in borate and phosphate glasses containing lead, The 18th European Conference on Integrated Optics (ECIO 2016), 18.05 - 20.05.2016, Warszawa